

RENDICONTI
DELLE SEDUTE
DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 19 novembre 1905.

F. D'OIDIO, Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Sui gruppi continui di movimenti rigidi negli iperspazi.* Nota del Socio G. RICCI.

In una Nota pubblicata l'anno scorso negli Atti del R. Istituto Veneto ho esteso ad una varietà qualunque i concetti di *direzioni* e di *invarianti principali* già stabiliti per gli spazii a tre dimensioni. Importa ora di osservare ed è facile riconoscere che le espressioni $\gamma_{hi,kj}$ relative alla ennupla principale e legate fra loro dalle relazioni (7) della Nota citata, danno il sistema completo degli invarianti algebrici comuni alla forma quadratica fondamentale ed a quella quadrilineare avente per coefficienti i simboli di Riemann e forniscono quindi tutto quanto è necessario per la espressione degli elementi e delle proprietà invariantive di 2° ordine dello spazio considerato.

Mentre ogni $\gamma_{hk,hk}$ rappresenta la curvatura della superficie geodetica, la cui giacitura è determinata in V_n dalle direzioni delle linee $[h]$ e $[k]$, più riposto appare il significato geometrico degli invarianti $\gamma_{hi,kj}$, che hanno almeno tre indici distinti. Senza occuparmi per ora di tale interpretazione geometrica, nel presente scritto mi propongo di estendere ad una V_n qualunque alcuni dei risultati fondamentali, a cui sono giunto per le V_3 nella mia Memoria: *Sui gruppi continui di movimenti ecc.*, pubblicata nel t. XII della serie 3^a delle *Memorie della Società italiana delle Scienze*.

Le equazioni del problema dei gruppi di movimenti rigidi in una V_n , qualunque acquistano, come vedremo, una notevole semplicità per quelle V_n , le quali ammettono una ennupla principale dotata della proprietà che per essa sono identicamente nulle tutte le $\gamma_{hi,kj}$, che hanno almeno tre indici distinti. Per queste varietà, che chiameremo *regolari*, gli invarianti differenziali di 2º ordine si riducono alle sole curvature $\gamma_{hk,hk}$. Avvertiamo che, come risulta dalla Nota più volte citata, sono varietà regolari le ipersuperficie e più in generale tutte le V_n , per le quali i simboli di Riemann possono mettersi sotto la forma di minori di 2º ordine di un determinante simmetrico di ordine n .

1. Siano

$$\varphi = \sum_1^n a_{rs} dx_r dx_s$$

la forma differenziale quadratica, che definisce la metrica di una V_n ed

$$X(f) = \sum_1^n \xi^{(r)} \frac{\partial f}{\partial x_r}$$

una trasformazione infinitesima corrispondente ad un movimento rigido nella varietà stessa. Le equazioni fondamentali di Killing, assunta come forma fondamentale φ , si scrivono colle notazioni del calcolo differenziale assoluto come segue:

$$(a) \quad \xi_{rs} + \xi_{sr} = 0.$$

Si assuma una ennupla fondamentale $[1], [2], \dots, [n]$, le cui congruenze abbiano i sistemi coordinati covarianti $\lambda_{h|r}$, e si designino con γ_{ihk} i suoi coefficienti di rotazione, cioè si facciano le posizioni

$$(1) \quad \lambda_{i|rs} = \sum_{hk}^n \gamma_{ihk} \lambda_{h|r} \lambda_{k|s};$$

ponendo altresì le

$$(2) \quad \xi_r = \sum_i^n \eta_i \lambda_{i|r}.$$

Se si derivano le

$$\eta_i = \sum_1^n \xi^{(r)} \lambda_{i|r}$$

equivalenti alle (2) e si tien conto delle (1) e delle (a) si riconosce facilmente che alle (a) stesse equivalgono le

$$(a_1) \quad \frac{\partial \eta_i}{\partial s_j} = \sum_1^n \gamma_i l_j \eta_i + \delta_{ij},$$

nelle quali le δ_{ij} rappresentano delle indeterminate legate dalle relazioni

$$\delta_{ij} + \delta_{ji} = 0.$$

Esse hanno nel caso generale il significato, che le rotazioni hanno nel caso di $n = 3$.

2. Dalle (α_1) si traggono per derivazione le

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial s_k} \frac{\partial \eta_i}{\partial s_h} - \frac{\partial}{\partial s_h} \frac{\partial \eta_i}{\partial s_k} &= \sum_1^n \gamma_{il,hk} \eta_l \\ &\quad + \sum_1^ng (\gamma_{ghk} - \gamma_{gkh}) \gamma_{lig} \eta_l + \frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} - \frac{\partial \delta_{ik}}{\partial s_h} \\ &\quad + \sum_1^g (\gamma_{ghk} - \gamma_{gkh}) \gamma_{lig} \eta_l + \sum_1^g (\gamma_{igh} \delta_{hk} - \gamma_{igh} \delta_{gh}); \end{aligned}$$

le quali confrontate colle note formole di inversione della derivazione intrinseca danno le

$$\frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} - \frac{\partial \delta_{ik}}{\partial s_h} = \sum_1^n \gamma_{li,hk} \eta_l + \sum_l (\gamma_{ikh} - \gamma_{ihk}) \delta_{il} + \sum_1^n (\gamma_{ihi} \delta_{ik} - \gamma_{ihi} \delta_{ih});$$

o le equivalenti

$$(\beta) \quad \frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} = \sum_1^n \gamma_{ih,ki} \eta_l + \sum_1^n (\gamma_{ihi} \delta_{ik} - \gamma_{ihi} \delta_{ih}).$$

Se si fanno le posizioni

$$\gamma_{ij,hkl} = \frac{\partial \gamma_{ij,hk}}{\partial s_l} + \sum_1^g (\gamma_{gil} \gamma_{gj,hk} + \gamma_{gjl} \gamma_{gi,hk} + \gamma_{ghi} \gamma_{gij,gh} + \gamma_{gkl} \gamma_{ij,hg}),$$

valgono le

$$\gamma_{ij,hkl} = \sum_1^{rstuv} a_{rs,tuv} l_i^{(r)} l_j^{(s)} l_h^{(t)} l_k^{(u)} l_i^{(v)},$$

e perciò le relazioni identiche

$$a_{rs,tuv} + a_{rs,vtu} + a_{rs,wct} = 0$$

riconosciute dal prof. Bianchi si possono anche scrivere sotto forma invariante come segue:

$$\gamma_{ij,hkl} + \gamma_{ij,lhk} + \gamma_{ij,klh} = 0.$$

Se, tenendo conto di queste, si applica alle (β) il procedimento di derivazione ed eliminazione già applicato alle (α_1) si giunge in fine alle

$$(\gamma) \quad \sum_1^n \{ \gamma_{ij,hki} \eta_l + \gamma_{ih,ji} \delta_{ik} - \gamma_{ih,ji} \delta_{ih} + \gamma_{ij,hk} \delta_{li} - \gamma_{il,hk} \delta_{ij} \} = 0.$$

Le equazioni (α) , (β) e (γ) costituiscono il sistema algebrico-differenziale simultaneo, cui debbono soddisfare le funzioni incognite del problema, cioè le traslazioni e le rotazioni.

3. Giova distinguere le equazioni (γ) in tre gruppi A, B, C secondo che degli indici i, j, h, k due, tre o tutti sono distinti; ed assumere come ennupla di riferimento una ennupla principale.

Se si indicano con $\varrho_1, \varrho_2, \dots, \varrho_n$ gli invarianti principali di V_n , le equazioni del gruppo A opportunamente combinate fra di loro e quelle del gruppo B in modo analogo danno rispettivamente le

$$(A_0) \quad \sum_1^n \eta_i \frac{\partial \varrho_i}{\partial s_i} = 0$$

$$(B_0) \quad (\varrho_h - \varrho_k) \left(\sum_1^n \gamma_{hkl} \eta_l + \delta_{hk} \right) = 0.$$

Se si suppongono gli invarianti principali tutti fra loro distinti, le (B_0) danno per le δ_{hk} le espressioni

$$(3) \quad \delta_{hk} = \sum_1^n \gamma_{hkl} \eta_l,$$

per le quali le (α) , (β) e (γ) assumono rispettivamente la forma

$$(\alpha') \quad \frac{\partial \eta_i}{\partial s_j} = \sum_1^n (\gamma_{ilj} - \gamma_{ijl}) \eta_l$$

$$(\beta') \quad \frac{\partial \delta_{ih}}{\partial s_k} = \sum_1^n \left\{ \gamma_{lik,hi} + \sum_1^g (\gamma_{gik} \gamma_{ghi} - \gamma_{ghk} \gamma_{gii}) \right\} \eta_l$$

$$(\gamma') \quad \sum_1^n \eta_l \frac{\partial \gamma_{ij,hk}}{\partial s_l} = 0.$$

Se colle (β') si confrontano quelle, che si ottengono derivando le (3) ed eliminando le derivate delle η mediante le (α') si giunge alle

$$(a) \quad \sum_1^n \eta_l \frac{\partial \gamma_{hik}}{\partial s_l} = 0.$$

Se si osserva che, quando le (a) sono identicamente soddisfatte, lo sono anche le (γ') si può dunque concludere che:

« Ogni V_n , i cui invarianti principali siano tutti distinti, ammette un gruppo transitivo di movimenti rigidi, se le rotazioni relative alla ennupla principale sono costanti e solamente in questo caso. Verificate queste condi-

zioni, la V_n ammette un gruppo ad n parametri, pei quali risultano arbitrarii i valori iniziali delle traslazioni.

« Assunta poi come ennupla di riferimento la ennupla principale di V_n mentre le traslazioni si determinano integrando il sistema (α') , le rotazioni si ottengono dalle (3) in funzione delle traslazioni ».

Dalle (α') si trae poi che:

« Se le congruenze principali sono normali, la componente della traslazione secondo una determinata direzione principale varia soltanto lungo questa ».

Infine dalle (A_0) segue che:

1°. « Se una V_n ammette un gruppo G di movimenti rigidi, gli invarianti principali di V_n sono invarianti rispetto al gruppo ».

2°. « Se il gruppo è transitivo, i detti invarianti principali sono costanti ».

4. Assunta come ennupla di riferimento una ennupla principale, le equazioni del gruppo C sono identicamente soddisfatte, se la varietà V_n è regolare ed in questo caso soltanto. Le equazioni dei gruppi A e B assumono allora rispettivamente le forme

$$(A_1) \quad \sum_1^n \eta_i \frac{\partial \gamma_{ij,ij}}{\partial s_l} = 0$$

$$(B_1) \quad (\gamma_{ij,ij} - \gamma_{ik,ik}) \left(\sum_1^n \gamma_{jkl} \eta_l + \delta_{jk} \right) = 0;$$

e sostituiscono completamente il gruppo (γ) .

Esse sono identicamente soddisfatte per le varietà a curvatura costante e soltanto per esse, e si ottiene così il ben noto teorema sul gruppo dei movimenti rigidi, che ad esse appartengono.

Le (A_1) ci dicono che:

« Se una varietà regolare V_n ammette un gruppo di movimenti rigidi G , gli invarianti differenziali di 2° ordine di V_n sono tutti invarianti rispetto a G ».

« Se il gruppo è transitivo, tali invarianti sono costanti ».

È facile caratterizzare geometricamente il caso in cui le (B_1) determinano le δ_{jk} in funzione delle η_l dando per esse le espressioni (3). In tal caso valgono ancora e si ottengono, come nel paragrafo precedente, le (α') , (β') ed (α) , e valgono quindi anche per il caso, che ora consideriamo, le conclusioni che da esse abbiamo sopra ricavate.

Matematica. — *Sulle funzioni di due o più variabili complesse.* Nota del Corrispondente T. LEVI-CIVITA.

Sia $w = u + iv$ (u e v reali) funzione di una variabile complessa $z = x + iy$.

Applicando alle relazioni di monogeneità

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}$$

il teorema di esistenza (e usufruendo della solita rappresentazione piana dei valori reali di x, y), si è condotti al risultato ben noto:

Se, sopra un arco di curva Σ (analitico e regolare), si danno ad arbitrio due funzioni p, q (reali, analitiche e regolari), rimane univocamente determinata una funzione $w(z)$, che prende sopra Σ i valori $p + iq$, e si comporta regolarmente in un certo campo C del piano x, y , che comprende Σ nel suo interno.

Questo modo di caratterizzare una funzione $w(z)$, in base ai teoremi di esistenza di Cauchy, è suscettibile di facile estensione alle funzioni di due, e più generalmente di quante si vogliono, variabili complesse.

Limitiamoci intanto al caso di due variabili

$$z = x + iy, \quad z' = x' + iy',$$

e ricorriamo, come d'abitudine, a linguaggio geometrico, considerando uno spazio S_4 rappresentativo dei valori delle quattro variabili reali x, y, x', y' .

Chiamiamo — come si sia condotti a tale definizione apparirà qui appresso — superficie caratteristica di S_4 ogni varietà a due dimensioni, che risulti dal porre fra z e z' un vincolo analitico (il che implica due relazioni reali fra le coordinate x, y, x', y'). Chiamiamo poi genericamente Σ_2 una varietà reale a due dimensioni.

Sussiste la proposizione seguente:

Se, sopra una Σ_2 non caratteristica di S_4 (analitica e regolare) si danno ad arbitrio due funzioni (reali, analitiche e regolari) p e q , rimane univocamente determinata una funzione $w(z, z')$, che prende in Σ_2 i valori $p + iq$ e si comporta regolarmente in un certo campo C di S_4 (a quattro dimensioni), che contiene la Σ_2 .

Come corollario discende che una funzione $w(z, z')$, la quale si annulla sopra una Σ_2 non caratteristica, è identicamente $= 0$. Si noti che la restrizione non caratteristica è essenziale, come apparece da ovvi casi particolari. Prendiamo per es. $w = z' \cdot P$, con P polinomio in z, z' . La funzione w

si annulla allora per $z' = 0$, cioè in tutto il piano caratteristico $x' = 0$, $y' = 0$, eppure non è identicamente nulla.

Per il caso di un numero qualunque di variabili veggasi il n. 4.

1. *Dimostrazione del teorema di esistenza in un caso particolare.* — Le relazioni di monogeneità per una funzione

$$w(z, z') = u(x, y; x', y') + i v(x, y; x', y')$$

delle due variabili complesse $z = x + iy$, $z' = x' + iy'$ sono

$$(1) \quad \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial u}{\partial y}; \quad \frac{\partial u}{\partial x'} = \frac{\partial v}{\partial y'}, \quad \frac{\partial v}{\partial x'} = -\frac{\partial u}{\partial y'},$$

le quali ci presentano le quattro derivate di u, v rapporto ad x, x' espresse mediante le altre quattro, relative alla coppia y, y' .

È chiaro che, derivando successivamente le (1), si riesce ad esprimere una derivata d'ordine qualunque di u, v , in cui le x, x' appariscano una o più volte come variabili di derivazione, mediante una derivata dello stesso ordine, relativa alla sola coppia y, y' .

Ciò posto, applichiamo il solito procedimento di Cauchy, immaginando che, di due presunte funzioni (regolari) u, v soddisfacenti alle (1), sieno dati (ad arbitrio, tranne la condizione di regolarità) i valori $p(y, y')$, $q(y, y')$, presi per $x = x' = 0$. Per questi stessi valori rimangono senz'altro definite, a norma della osservazione fatta, anche tutte le derivate, e si possono per conseguenza costruire gli sviluppi formali di Taylor. Tutto si riduce a provarne la convergenza, il che è pure pressochè immediato.

Riferiamoci infatti ad un generico sistema di valori di regolarità per p e q , valori, che senza pregiudizio della generalità, potremo supporre essere $y = 0, y' = 0$. Potremo del pari assegnare due costanti positive M ed r , tali che

$$\omega = \frac{M}{1 - \frac{y + y'}{r}}$$

riesca maggiorante così di p , come di q .

Se si formano le equazioni,

$$(2) \quad \frac{\partial U}{\partial x} = \frac{\partial V}{\partial y}, \quad \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\partial U}{\partial y}; \quad \frac{\partial U}{\partial x'} = \frac{\partial V}{\partial y'}, \quad \frac{\partial V}{\partial x'} = \frac{\partial U}{\partial y'}$$

e si immagina di fare il calcolo delle derivate successive di U e V , in base alle condizioni iniziali: $U = V = \omega$ per $x = x' = 0$, si vede subito che gli sviluppi formali di U, V riescono maggioranti di quelli costruiti per u e v .

Ora questi sviluppi di U, V convergono (per $|x|, |x'|, |y|, |y'| < r/4$), perchè le funzioni U, V , soddisfacenti al sistema ausiliario (2) e alle accen-

nate condizioni iniziali, sono entrambe eguali a

$$\frac{M}{1 - \frac{x + x' + y + y'}{r}}.$$

Convergono dunque a fortiori gli sviluppi di u, v . c. d. d.

2. Caso generale. — Cerchiamo se e fino a qual punto si può estendere il teorema di esistenza al caso, in cui la varietà, sulla quale si suppongono dati i valori di u, v , sia una qualunque Σ_2 , anzichè il piano $x = x' = 0$. Ricorreremo per ciò, come si fa costantemente in circostanze analoghe, al cambiamento di variabili.

Se

$$(3) \quad \begin{cases} \varrho_1(x, y, x', y') = 0, \\ \varrho_2(x, y, x', y') = 0 \end{cases}$$

sono due equazioni definienti Σ_2 , e ϱ_3, ϱ_4 due generiche funzioni di x, y, x', y' , costituenti assieme a ϱ_1, ϱ_2 una quaterna indipendente, potremo pensare le u, v funzioni di x, y, x', y' pel tramite delle ϱ , e attribuire per conseguenza alle equazioni (1) la forma:

$$(1') \quad \begin{cases} \sum_i^4 \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial y} \right\} = 0, \\ \sum_i^4 \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial x} \right\} = 0, \\ \sum_i^4 \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial x'} - \frac{\partial v}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial y'} \right\} = 0, \\ \sum_i^4 \left\{ \frac{\partial u}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial y'} + \frac{\partial v}{\partial \varrho_i} \frac{\partial \varrho_i}{\partial x'} \right\} = 0, \end{cases}$$

Condizione necessaria e sufficiente affinchè queste quattro equazioni si possano risolvere rispetto alle quattro derivate

$$\frac{\partial u}{\partial \varrho_1}, \frac{\partial v}{\partial \varrho_1}, \frac{\partial u}{\partial \varrho_2}, \frac{\partial v}{\partial \varrho_2}$$

è che il determinante dei loro coefficienti, cioè il determinante

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} & -\frac{\partial \varrho_1}{\partial y} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x} & -\frac{\partial \varrho_2}{\partial y} \\ \frac{\partial \varrho_1}{\partial y} & \frac{\partial \varrho_1}{\partial x} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial y} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x} \\ \frac{\partial \varrho_1}{\partial x'} & -\frac{\partial \varrho_1}{\partial y'} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x'} & -\frac{\partial \varrho_2}{\partial y'} \\ \frac{\partial \varrho_1}{\partial y'} & \frac{\partial \varrho_1}{\partial x'} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial y'} & \frac{\partial \varrho_2}{\partial x'} \end{vmatrix}$$

sia diverso da zero.

Supponiamo questa condizione soddisfatta nell'intorno di un punto generico di Σ_2 .

Il sistema (1') si può allora presentare sotto l'aspetto

$$(1'') \quad \frac{\partial u}{\partial \varrho_1} = H_1, \quad \frac{\partial v}{\partial \varrho_1} = K_1, \quad \frac{\partial u}{\partial \varrho_2} = H_2, \quad \frac{\partial v}{\partial \varrho_2} = K_2,$$

dove H_1, K_1, H_2, K_2 sono funzioni lineari ed omogenee delle quattro derivate di u, v rapporto a ϱ_3, ϱ_4 , i coefficienti dipendendo (in modo analitico e regolare) dalle ϱ (in generale da tutte quattro).

Sarebbe assai facile, modificando opportunamente la dimostrazione del n. 1, riconoscere per via diretta l'univoca esistenza di integrali delle (1''), riducentisi sopra Σ_2 a due assegnate funzioni regolari p, q (delle variabili ϱ_3, ϱ_4). Ma è anche più comodo riportarsi senz'altro ai risultati generali del sig. Riquier, che stabiliscono il teorema di esistenza per qualsiasi sistema ortonomo passivo: il sistema (1'') vi rientra infatti come caso particolarissimo ⁽¹⁾.

Una funzione $w(z, z')$ rimane pertanto univocamente determinata dai valori $p + iq$, presi sopra una qualunque superficie Σ_2 , per cui non sia $D = 0$.

3. *Superficie caratteristiche.* — Chiameremo, come è naturale, *caratteristiche* quelle eccezionali varietà (reali) a due dimensioni, per le quali il determinante D si annulla.

Cerchiamo di interpretare questa condizione differenziale.

Giova all'uopo renderla più semplice, immaginando di sostituire alle equazioni (3), da cui si prende le mosse per formare D , due equazioni equivalenti in forma risoluta. Senza ledere la generalità è lecito assumerle sotto la forma

$$(4) \quad \begin{cases} x' - \varphi(x, y) = 0, \\ y' - \psi(x, y) = 0. \end{cases}$$

Infatti, le (3) sono certo atte a definire due delle quattro variabili x, y, x', y' in funzione delle altre due.

⁽¹⁾ Veggasi Riquier, *Sur une question fondamentale de calcul intégral*, Acta Mathematica, t. 23, 1900.

Nel nostro caso basta per es. attribuire alle funzioni e alle variabili le quote seguenti:

	u	v	ϱ_1	ϱ_2	ϱ_3	ϱ_4
Prima quota	0	0	0	0	0	0
Seconda quota	0	0	1	1	0	0

Se la coppia definita non è (x', y') , sarà

ovvero

$$(x, y); \quad (x, x'), \quad (y, y'), \quad (x, y'), \quad (y, x').$$

Il primo caso si riconduce subito alla forma (4) scambiando fra loro le due variabili z, z' .

Degli altri quattro basta considerare il primo, poichè i successivi si riducono ad esso immaginando di cambiargli ordinatamente z, z' in: iz, iz' ; $z, iz'; iz, z'$. In questo caso, esclusa che sia la risolubilità tanto rispetto ad x', y' , quanto rispetto ad x, y , le equazioni definienti x, x' non possono essere se non del tipo

$$(5) \quad \begin{cases} x - Y = 0, \\ x' - Y' = 0, \end{cases}$$

con Y funzione della sola y , Y' funzione della sola y' . Ma allora, posto

$$\varrho_1 = x - Y, \quad \varrho_2 = x' - Y',$$

risulta

$$D = \left[1 + \left(\frac{dY}{dy} \right)^2 \right] \left[1 + \left(\frac{dY'}{dy'} \right)^2 \right],$$

quantità essenzialmente positiva.

Nessuna superficie (5) può dunque essere caratteristica, ed è perciò giustificato di attenersi esclusivamente alla (4).

Prendendo poi

$$\varrho_1 = x' - \varphi(x, y),$$

$$\varrho_2 = y' - \psi(x, y),$$

si ha

$$D = \begin{vmatrix} -\frac{\partial \varphi}{\partial x} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} & -\frac{\partial \psi}{\partial x} & \frac{\partial \psi}{\partial y} \\ -\frac{\partial \varphi}{\partial y} & -\frac{\partial \varphi}{\partial x} & -\frac{\partial \psi}{\partial y} & -\frac{\partial \psi}{\partial x} \\ 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Aggiungendo alla prima colonna la quarta, e alla seconda la terza cambiata di segno, il determinante D si riduce al prodotto dell'unità per

$$\begin{vmatrix} -\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} & \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial \psi}{\partial x} \\ -\frac{\partial \varphi}{\partial y} - \frac{\partial \psi}{\partial x} & -\frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial \psi}{\partial y} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)^2$$

e può quindi annullarsi (nel campo reale) allora e solo allora che si abbia ad un tempo

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}.$$

Queste equazioni esprimono che $\varphi + i\psi$ è funzione della variabile complessa z . Designandola con $f(z)$, le (4) si possono compendiare in

$$z' = f(z),$$

che porge così, risguardandovi f come arbitraria e z scambiabile con z' (cioè, che del resto dà in più solo i piani $z = \text{cost.}$) la rappresentazione in termini finiti delle superficie caratteristiche.

È facile precisare il comportamento di una superficie caratteristica di fronte alle condizioni di esistenza di una $w(z, z')$.

Anzitutto, immaginando preventivamente effettuato un cambiamento delle due variabili (complesse) indipendenti z, z' (in $z, z' - f(z)$), è sempre lecito supporre che la caratteristica in questione sia il piano $z' = 0$. I valori

$$w(z, 0) = p + iq,$$

che vi prende una generica funzione $w(z, z')$, non sono arbitrari (come — a prescindere dalle condizioni di analiticità e regolarità — accade per le altre superficie), ma vincolati dalla condizione che $p + iq$ risulti una funzione Z della variabile complessa z .

Soddisfatta questa condizione, esistono infinite funzioni w , che si riducono a Z per $z' = 0$. È ciò che apparisce dalla formula

$$w = Z + z' \cdot w_1,$$

dove si può intendere per w_1 una funzione arbitraria delle due variabili z, z' (regolare nel campo che si considera).

La univoca determinazione di w è così ricondotta a quella di w_1 , ecc.

4. *Funzioni di n variabili.* — Per una funzione $w = u + iv$ delle n variabili complesse

$$z_1 = x_1 + iy_1, \quad z_2 = x_2 + iy_2, \quad \dots, \quad z_n = x_n + iy_n,$$

si hanno le $2n$ relazioni di monogeneità

$$\frac{\partial u}{\partial x_v} = \frac{\partial v}{\partial y_v}, \quad \frac{\partial v}{\partial x_v} = -\frac{\partial u}{\partial y_v} \quad (v = 1, 2, \dots, n),$$

ed è subito visto (procedendo come a n. 2) che si possono dare ad arbitrio valori (regolari) p, q di u, v sopra una varietà analitica ad n dimensioni Σ_n (dello spazio reale a $2n$ dimensioni $x_1, y_1, x_2, y_2, \dots, x_n, y_n$), purchè soltanto, nei punti di essa Σ_n , non sia nullo un certo determinante D_n d'ordine $2n$: la w rimane con ciò univocamente determinata.

Se si suppone che le equazioni di Σ_n sieno

$$(6) \quad \begin{cases} \varrho_1(x_1, y_1, \dots, y_n) = 0, \\ \varrho_2(x_1, y_1, \dots, y_n) = 0, \\ \vdots \quad \ddots \quad \ddots \quad \ddots \\ \varrho_n(x_1, y_1, \dots, y_n) = 0, \end{cases}$$

il determinante D_n ha per elementi

$$\begin{aligned} a_{2h-1, 2k-1} &= a_{2h, 2k} = \frac{\partial \varrho_h}{\partial x_k}, \\ a_{2h, 2k-1} &= -a_{2h-1, 2k} = \frac{\partial \varrho_h}{\partial y_k} \end{aligned} \quad (h, k = 1, 2, \dots, n).$$

Le relazioni $a_{2h-1, 2k-1} = a_{2h, 2k}$, $a_{2h, 2k-1} = -a_{2h-1, 2k}$ mostrano che si tratta di un determinante di Voigt, il quale si presenta sempre come somma di due quadrati.

L'equazione

$$D_n = 0$$

si scinde dunque (circostanza già direttamente constatata per $n = 2$) in due distinte equazioni

$$(7) \quad A_n = 0, \quad A'_n = 0,$$

A_n e A'_n essendo polinomi omogenei di grado n nelle derivate delle ϱ ⁽¹⁾.

Nel caso di $n = 2$, le condizioni differenziali (7) equivalgono, come si è visto, all'esistenza di un legame analitico fra z e z' .

In generale l'integrazione delle (7) non sembra agevole; almeno non dà luogo ad una interpretazione così semplice e comoda come per $n = 2$.

Si può convincersene prendendo qualche esempio particolare, relativo al caso di tre variabili.

5. *Osservazione.* — Nella teoria delle funzioni di una variabile complessa le questioni di esistenza si possono porre sotto due diversi punti di vista; quello di Cauchy e quello pur classico di Riemann-Dirichlet, secondo cui, fissato a priori un campo C , si tratta di individuare una $w(z)$, regolare entro C , mediante condizioni relative al contorno γ di C .

Se si cerca di estendere il punto di vista di Riemann-Dirichlet alle funzioni di più variabili — diciamo di due per fissare le idee — si è condotti all'enunciato seguente:

(1) Le espressioni esplicite di A_n, A'_n in termini degli elementi di D_n sono state assegnate dal Drude (*Ein Satz aus der Determinantentheorie*, Göttinger Nachrichten, 1887).

Dato un campo C di S_4 , riconoscere se e quali dati, relativi al contorno (a tre dimensioni) γ , o a porzioni di questo contorno, sono atti a definire una e una sola funzione $w(z, z')$, regolare entro C.

Rispetto a questi dati di contorno va notato che non può soccorrere l'analogia con quanto accade per le funzioni di una sola variabile.

Sarebbe infatti esuberante il supporre assegnata la parte reale u (o la immaginaria v) in tutti i punti di γ , poichè non esisterebbe in generale alcuna corrispondente w ⁽¹⁾; sarebbe ancora esuberante (l'ho verificato su casi particolari) il darsi u in tutti i punti di una superficie chiusa situata in γ . Sarebbe invece troppo poco il darsi u solo sopra una linea, perchè rimane allora molta indeterminazione.

Si intravede di qua la difficoltà della questione, e si resta anzi dubiosi se sia ragionevole il porla.

Nulla infatti assicura che debba necessariamente esistere, per un assegnato campo C, una qualche porzione di contorno *indipendente da w*, capace di essere luogo di convenienti condizioni determinative.

Geodesia. — *Rilievo planimetrico ed altimetrico di Villa Adriana eseguito dagli allievi della Scuola d'Applicazione per gl'Ingegneri in Roma.* Nota del Corrispondente VINCENZO REINA e di UBALDO BARBIERI.

Questo lavoro sarà pubblicato nelle *Notizie degli Scavi*.

Biografia. — *In ricordo di Leopoldo Pilla.* Nota del Socio T. TARAMELLI.

Il giorno 20 dello scorso ottobre la cittadinanza di Venafro celebrava il centenario di LEOPOLDO PILLA, insigne geologo e patriotta esemplare, ucciso da una scheggia di mitraglia presso al ponte sull'Osone, a Curtatone, alla testa del battaglione dei volontari toscani. Non dubito, egregi colleghi, di interpretare il pensiero di voi tutti col proporre che l'Accademia dei Lincei, della quale la ricostituzione fu non trascurabile conseguenza della conquistata unità nazionale, rilevi con plauso le onoranze, rese dalla città natale allo scienziato glorioso, che ancor giovane coronava col sacrificio della vita l'opera resa all'Italia con un'attività scientifica meravigliosa, attestata da numerosi e pregevoli scritti, tra i quali un trattato di geologia in due grossi volumi, finito di pubblicare dopo la di lui morte. Importantissime e geniali le osservazioni

(1) Cfr. Poincaré, *Sur les fonctions de deux variables*, Acta Mathematica, t. 2, 1883.

e considerazioni del Pilla circa le fiamme nelle eruzioni del Vesuvio; sul modo di raffreddarsi delle lave; sui rapporti dei fenomeni endogeni tra di loro e colle meteore; circa l'influenza della natura e della struttura del suolo sulla gravità dei danni arrecati dai terremoti; numerose le indicazioni originali sui terreni di molte regioni italiane, da lui visitate, in un tempo in cui il viaggiare era incomparabilmente meno agevole di quanto ora lo sia; felicissima la unificazione, da lui proposta, di taluni terreni tra il mesozoico ed il cenozoico sotto il nome di *terreno etrurio*, se si pone mente alle condizioni genetiche ed ai caratteri paleontologici che ne conseguono; chiara e sicura la visione dei rapporti tra i fenomeni eruttivi e le formazioni metallifere, tuttochè ancora mancante di quegli argomenti, che arrecò in seguito lo studio microscopico delle rocce. Non è a dubitarsi che se il Pilla fosse campato qualche anno ancora, non avrebbe negato la sua fede e l'entusiasmo alla teorica glaciale, che a quel tempo si presentava ancora involuta per inesatto apprezzamento dei fenomeni allora ancora poco noti della dinamica glaciale nelle Alpi e nelle regioni polari. L'opera dell'insegnante non era meno coscienziosa, se può giudicarsi dalla memoria che serbarono di lui i pochi allievi che poterono occuparsi di geologia, almeno per alcun tempo, tra i quali è a ricordarsi il generale De Vecchi, che compì buoni studi nella Sardegna e nella Toscana. Il Pilla fu altresì assiduo ed operoso nei memorabili congressi degli scienziati italiani, nei quali si compievano quella unione delle menti, a cui era fatale che seguisse l'unione politica; però, con quell'inevitabile olocausto di sangue, senza del quale, pur troppo, è ben difficile che un popolo od una parte di popolo riacquisti l'indipendenza nazionale.

Del Pilla fu grande estimatore, lo Stoppani, che ai suoi allievi lo additava come esempio di acuta osservazione e di prudente ardimento nelle induzioni; più ancora di vivissimo amore alla scienza, quale traspira ad ogni pagina degli scritti di quel fervente spirito meridionale. L'abate Stoppani, che aveva raccolto e curato i feriti sulle barricate di Milano e sui campi di Goito, ammirava altresì nel Pilla lo scienziato credente; «poichè il caduto di Curtatone, quale si rivela in alcuni periodi del suo trattato e più ancora nella sua autobiografia, tuttora inedita, era tra i «tementi dell'ira ventura» timorosissimo, così da sorvegliarsi con quotidiano esame e da credersi sempre inferiore a quel grado di perfezione morale, al quale aspirava. Quando cade, ferito a morte, esclama «che gli doleva morire non avendo fatto ancora abbastanza per l'Italia!». Io penso che erano appunto cotali incontentabilità morali e siffatte coscenze timorose di non avere mai abbastanza soddisfatto ai propri doveri, che condensavano tutta l'energia necessaria per quella impresa così complessa, così ardua, così sproporzionata ai mezzi, quale fu la conquista della nazionale unità. Per quegli uomini la vita era un olocausto, la scienza un inno, la patria l'ideale supremo, che compendiava ogni altra aspirazione terrena, accordandosi colla speranza nella vita oltretomba. Il Pilla fu pure com-

mentatore di Dante; e se si tolgono alcuni periodi, nei quali la fretta dello scrivere fu a scapito della proprietà della forma, si può affermare che il suo stile, in particolare quando egli tratta argomenti importanti e descrive cose e fenomeni da lui veduti e studiati, è di una perspicuità mirabile e perfettamente preciso. Epperò io ritengo collo Stoppani essere del tutto conveniente che i giovani studiosi non dimentichino quegli scritti del Pilla e che vi attingano quello stesso spirito di naturalista, che olezza dalle pagine dello Spallanzani; profumo tutto italiano, che pur deve associarsi coi migliori risultati, a cui possono condurre gli svariati e perfezionati mezzi attuali di ricerca. Poichè non trovansi molto numerosi, se non erro, i giovani naturalisti, che scrivino le loro memorie con garbo; così da mostrare di non avere del tutto dimenticato gli studi letterari, per quanto affrettati e male ajutati, il più delle volte.

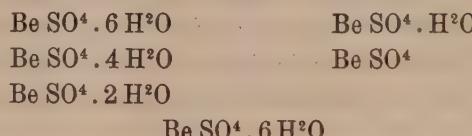
Del Pilla, come è naturale, si parlò sottovoce in Toscana per un decennio; tuttavia non mancarono biografi sinceri, appena dopo la sua morte ed in occasione delle recenti onoranze, in Venafro. Il collega senatore Capellini scrisse di lui nobili parole e in più circostanze, affermando che non abbastanza riconosciuti fossero i meriti del compianto e riportando altresì una lettera, che il Pilla inviava al Coquand, sul punto di partire pel campo, e che il geologo francese pubblicava nel discorso in lode di lui alla Società geologica di Francia. Nello scorso settembre, nella riunione della Società geologica in Tolmezzo, il prof. Canavari Mario, il quale molto onorevolmente tiene la cattedra di geologia nell'Ateneo Pisano, ricordava il suo predecessore con un forte discorso, che sarà pubblicato a giorni. Io da qualche tempo, meglio che posso, mi occupo degli scritti del Pilla, coll'intendimento di trarne un sunto da confrontarsi colle attuali conoscenze sulla geologia italiana. Pieno di ammirazione per la nobile e geniale personalità, che ho voluto ricordarvi, manifesto vivo desiderio che siano pubblicate la autobiografia inedita e la corrispondenza scientifica dell'insigne geologo, martire glorioso dell'indipendenza nazionale.

Matematica. — *Le varietà rappresentate per mezzo di una matrice generica di forme e le varietà generate da sistemi lineari proiettivi di forme.* Nota di GIOVANNI Z. GIAMBELLI, presentata dal Socio C. SEGRE.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Gli idrati del solfato di berillio.* Nota di MARIO LEVI-MALVANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

C. L. Parsons trattando dell'equilibrio nel sistema BeO-SO₃-H₂O⁽¹⁾, fa la storia del solfato di berillio, dalla quale apparisce che tutti i chimici che lavorarono con ceste sale ebbero tra mano il tetraidrato, che si prepara, secondo Berzelius, trattando il carbonato con acido solforico; aggiungendo alla soluzione ottenuta alcool forte il sale si separa in una massa che ha l'aspetto del miele. Questa sciolta in acqua, dà luogo per evaporazione a grandi ottaedri, i quali, secondo Debray⁽²⁾, scaldati, fondono nella loro acqua di cristallizzazione, e, secondo Atterberg⁽³⁾, a 100° perdono due molecole d'acqua, a 150° la terza, la quarta a temperatura più alta. Klatzo⁽⁴⁾ dice che ottenne da soluzioni fortemente acide prismi monoclini, cui attribuisce la formola BeSO₄.H₂O + 6H₂O, perchè perdono sei equivalenti d'acqua a 150° e l'ultimo a temperatura più alta. Ma Marignac⁽⁵⁾ dopo aver notato i gravi errori contenuti in altre parti del lavoro di Klatzo, dice che ha ottenuto una volta sola, concentrando nel vuoto una soluzione soprasatura di solfato di berillio e di solfato di sodio, il sale già segnalato da Klatzo a sei equivalenti d'acqua: erano cristalli prismatici molto efflorescenti che appena usciti dalle acque madri perdevano il loro splendore, sicchè l'autore non potè determinarne la forma. C. L. Parsons ripetendo le esperienze di Klatzo non potè ottenere che il tetraidrato. Le presenti ricerche sulle condizioni di stabilità degli idrati del solfato di berillio comprendono la seguente serie:



Un campione di solfato di berillio, proveniente dalla Casa De-Haen, esente di alluminio e ferro, era costituito da esaidrato in grandi cristalli, non perfettamente trasparenti, di abito ottaedrico, stabili all'aria

	Trovato		Calcolato
Be O	11.72	11.76	11.78
SO ₃	37.57	37.51	37.54
H ₂ O	50.59	50.61	50.68

⁽¹⁾ Zeitschr. An. Ch., 42, pag. 250.

⁽²⁾ Ann. Chim. Phys. (3), 44, pag. 5.

⁽³⁾ Bull. Soc. Chim. (2), 19, pag. 497 e (2), 21, pag. 157.

⁽⁴⁾ Jahresber. d. Ch. f. 1868, pag. 204.

⁽⁵⁾ Ann. Chim. Phys. (4), 30, pag. 45.

L'ossido di berillio fu dosato versando nella soluzione acquosa portata all'ebollizione alcune gocce di solfuro d'ammonio; l'ossido calcinato proveniente dall'analisi del tetraidrato è bianchissimo, quello fornito dall'esaidrato è nettamente azzurro. Dopo l'ossido di berillio si dosava l'acido solforico. L'acqua si determina comodamente col metodo di Debray, sciogliendo ed evaporando il sale in presenza di un dato peso di calce proveniente dalla calcinazione di carbonato e portando il tutto al bianco.

La preparazione dell'esaidrato riuscì solo dopo molti tentativi infruttuosi. Da una soluzione di tetraidrato per quanto concentrata e per quanto evaporata alle temperature più diverse, a bagno-maria a temperatura ordinaria, nel vuoto in essiccatore su acido solforico, in cantina o in ghiacciaia, non cristallizza mai spontaneamente. Tanto l'esaidrato quanto il tetraidrato sono insolubili in alcool: una soluzione satura di tetraidrato, congelata in miscuglio di ghiaccio e sale, coperta d'una certa quantità d'alcool assoluto e scaldata per fondere il ghiaccio, fornisce un precipitato abbondante di tetraidrato puro, finamente cristallino. L'aggiunta di più o meno grande quantità di acido solforico alle soluzioni di tetraidrato non esercita influenza favorevole alla produzione dell'esaidrato. Questo non si può ottenere neanche seminandone dei cristalli nelle soluzioni di tetraidrato, perchè si depongono i cristalli di tetraidrato a formare un miscuglio coi cristalli di esaidrato che esistono in fondo al vaso. Così avendo introdotto in una soluzione di tetraidrato una certa quantità di esaidrato, il deposito cristallino conteneva il 13,6% di ossido di berillio. Il tetraidrato polverizzato finissimo e inumidito appena, innestato con esaidrato pure in polvere fina e conservato a temperature basse, anche a 0°, agitandolo frequentemente, non indurisce per niente, nè il termometro immerso mostra alcun aumento di temperatura che sia sintomo di idratazione. L'esaidrato si ottiene spontaneamente solo da soluzioni fortemente soprasature, sciroppose e gialliccie, preparate sciogliendo carbonato o idrossido di berillio in eccesso di acido solforico pochissimo diluito; quando si riesce a conservare queste soluzioni fino a temperatura ordinaria e si solidifichino rapidamente scuotendole, se ne ha dell'esaidrato puro.

Di un simile comportamento si hanno alcuni esempi notevoli nella letteratura. Il solfato di sodio studiato da H. Loewel, ha due idrati, il sale di Glauber con dieci molecole d'acqua e un eptaidrato il quale si depone in grandi cristalli trasparenti dalle soluzioni soprasature di decaidrato conservate a temperatura bassa.

Nella serie degli idrati del solfato di torio studiata dal Roozeboom ⁽¹⁾, s'incontra una enneaidrato e un octoidrato; da soluzioni soprasature si ottiene ora l'uno ora l'altro; il fatto appariva così strano al Nillson che per

⁽¹⁾ Zeitschr. phys. Ch. 5, pag. 198.

primo li aveva preparati che egli lo attribuiva alla diversa origine del solfato di torio che gli aveva servito per preparare le soluzioni. La cosa invece si spiega facilmente coll'andamento parallelo delle curve di solubilità dei due idrati, che non giungono a tagliarsi tanto pel solfato di torio quanto per quello di sodio.

L'epitaidrato del solfato di cadmio e l'idrato $Cd\,SO_4 + \frac{8}{3}\,H_2O$ offrono curve di solubilità che senza avere andamento parallelo non giungono però a tagliarsi, e l'epitaidrato che è il meno solubile fu ottenuto da Mylius e Funk (¹) congelando soluzioni soprasature.

Raccolgo qui questi tre esempi, che sono i più notevoli fra gli idrati a curve di solubilità senza punto di transizione, perchè insieme col solfato di berillio rappresentano una eccezione rimarchevole al comportamento normale degli idrati dei sali. Infatti, in regola generale ogni idrato di un dato sale è stabile in un dato intervallo di temperatura, al di là dei cui limiti diventa labile in confronto con un idrato di costituzione diversa. Pei quattro suddescritti solfati invece abbiamo che nello stesso intervallo di temperatura possono precipitare o l'uno o l'altro di due diversi idrati. In questo caso, quindi, per determinare la precipitazione dell'uno o dell'altro dei due idrati stabili nello stesso intervallo di temperatura, la temperatura non è più la condizione necessaria e sufficiente, ma occorre una seconda condizione. Questa seconda condizione è la soprasaturazione che provoca la cristallizzazione dell'idrato più solubile. Ne viene che la preparazione di soluzioni soprasature deve essere uno dei metodi di ricerca degli idrati.

L'esaidrato di solfato di berillio una volta preparato mostra una certa inerzia a trasformarsi in tetraidrato, e da soluzioni anche poco concentrate per evaporazione a temperature diverse se ne ottengono dei cristalli più o meno grandi. Così da una soluzione contenente 20 mol. d'acqua per una di solfato di berillio, ottenni varie volte tra i 50° e i 20° un precipitato cristallino di esaidrato; altre volte ottenni l'esaidrato in grandi cristallizzazioni per evaporazione di soluzioni anche più diluite. Anche da una soluzione scaldata a 90° e precipitata con alcool bollente ottenni dell'esaidrato. Il criodrato della soluzione di esaidrato ottenuto verso i — 30° e ricoperto con alcool assoluto per conservare il sale mentre il ghiaccio fondeva, si mostrò costituito di cristallini fini di esaidrato, cosicchè pare debba escludersi nella serie degli idrati del solfato di berillio l'esistenza d'un idrato superiore a quello a sei molecole d'acqua.

Preparato in questi vari modi, l'esaidrato era uguale a quello avuto dalla ditta De-Haen: in cristalli di abito ottaedrico, assai irregolari, a faccie poco lucenti e non molto trasparenti, perfettamente stabili all'aria a temperatura ordinaria. Le soluzioni di esaidrato concentrate e fatte bollire per

(¹) Ber. d. Deutsche Ch. G. 30, pag. 821, 1897.

un certo tempo, mostrano un leggero intorbidamento dovuto alla formazione in seno al liquido di cristallini minutissimi aghiformi che si raccolgono in fondo al vaso, e che spariscono col raffreddamento della soluzione. D'altra parte l'esaidrato solido polverizzato e scaldato, fonde in un liquido torbido che tiene in sospensione un precipitato abbondante di cristallini fini. Per osservare il punto di fusione, un quindici grammi di esaidrato polverizzato finissimo erano scaldati in tubo da saggio entro bagno d'acqua con agitatore e termometro diviso in decimi di grado immersi nel sale. Il termometro subiva costantemente un arresto sui 78°.8 e seguitando a scaldare il liquido torbido e sciropposo diveniva limpido per soluzione del precipitato sospeso. Ma nel tubo da saggio lasciato raffreddare lentamente nel bagno d'acqua, oppure avvolto in ovatta e agitato continuamente, il termometro immerso non si arrestava più a 78°.8; il liquido rimaneva sciropposo e limpido sin presso i 67°, punto in cui si solidificava in una massa mentre il termometro risaliva sino ai 68°.4. Questo ritardo nella solidificazione non permette di osservare bene la trasformazione sotto il microscopio; in una goccia di liquido proveniente dalla fusione dell'esaidrato si vedono nuotare dei rari cristallini prismatici aghiformi, mentre il raffreddamento provoca la solidificazione subitanea in un conglomerato.

Non è possibile separare il prodotto della fusione dal liquido denso che lo tiene in sospensione e che non filtra alla pompa; ma a due o tre gradi sotto il punto di fusione, l'esaidrato si dissecchia perdendo in poche ore quattro molecole d'acqua e fornendo così del biidrato stabile a quella temperatura.

La seguente serie di soluzioni stabili in equilibrio coll'esaidrato permette di descriverne la curva di solubilità.

31°	Be SO ⁴ .11.02 H ² O	} 11.18
31°	Be SO ⁴ .11.34 H ² O	
50°	Be SO ⁴ . 9.73 H ² O	} 9.62
50°	Be SO ⁴ . 9.52 H ² O	
72°.2	Be SO ⁴ . 7.67 H ² O	} 7.79
72°.2	Be SO ⁴ . 7.91 H ² O	
77°.4	Be SO ⁴ . 7.05 H ² O	} 7.13
77°.4	Be SO ⁴ . 7.22 H ² O	

Le determinazioni di solubilità eran fatte o in un comune termostato di Ostwald con apparecchio di rotazione per agitare il tubetto contenente la soluzione, o per le temperature più alte in un termostato più piccolo in cui il tubetto stava fermo e la soluzione era rimescolata da un agitatore di vetro messo in moto da un motorino elettrico. La temperatura era tenuta entro due decimi di grado da un termoregolatore a mercurio, la durata delle determinazioni variava da otto a dieci ore per le temperature più basse e

da tre a cinque per le più alte. Dopo di ciò la boccetta che per ogni determinazione conteneva sempre da dieci a venti grammi di sale, restava mezza ora in riposo perchè la soluzione divenisse limpida, poi la si aspirava filtrando traverso ovatta in un pesafiltro in cui s'era fatto il vuoto. Oltre i 70° la tensione di vapore della soluzione era così forte che, per evitare un rapido disseccamento, occorreva coprirla di un sottile strato d'olio di paraffina. Perchè la bocca del tubetto aspirante potesse traversare lo strato d'olio e giungere pulita nel seno della soluzione, la si proteggeva con un tubetto di caoutchouc fissato per l'altra estremità ad una bacchettina di vetro ricurva, che serviva per staccarlo quando il tubetto aspirante era disceso nel liquido. Pesata la soluzione, dosavo l'ossido di berillio. La curva di solubilità dell'esaidrato taglia quella del biidrato verso i 77°.4, che è quindi da considerarsi come il punto di trasformazione sotto la pressione ordinaria, nel quale possono stare in equilibrio i due idrati in presenza della soluzione. La determinazione dilatometrica di questo punto fu tentata un paio di volte, ma non riuscì, perchè quando il dilatometro verso 101° pieno di soluzione limpida proveniente dalla fusione completa dell'esaidrato si lasciava raffreddare lentamente, invece di riprodursi l'esaidrato si aveva una cristallizzazione di tetraidrato.

$\text{Be SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Il tetraidrato, che cristallizza normalmente dalle soluzioni preparate con idrossido o carbonato di berillio e un leggero eccesso di acido solforico diluito, si presenta in grandi cristalli poco regolari di abito ottaedrico, e assai analoghi a quelli dell'esaidrato.

	Trovato	Calcolato
Be O	13.95	14.17
SO_3	54.27	54.20
H_2O	31.71	31.63

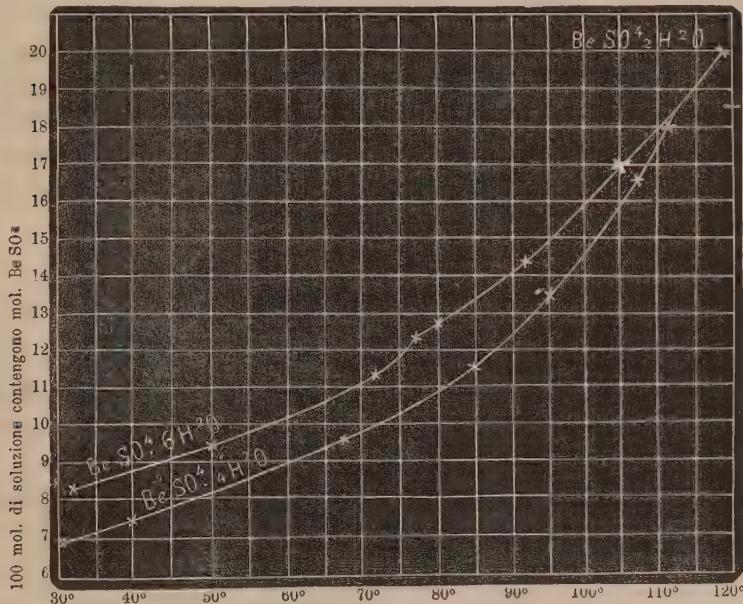
Le sue soluzioni precipitate con alcool o evaporate lentamente sotto i 100° forniscono costantemente del tetraidrato, ma sottoposte ad evaporazione in stufa ad acqua ed essiccate completamente a temperatura un po' superiore, lasciano un residuo di biidrato puro. Le soluzioni concentrate fatte bollire s'intorbidano e depongono un precipitato di cristallini aghiformi.

Il sale solido polverizzato e scaldata alla fiamma su lamina di platino, fonde parzialmente in una soluzione che tiene sospeso un precipitato molto abbondante. Scaldata poi in tubo da saggio, in cui è immerso un termometro il tutto a bagno di acido solforico, oltre i 110° soffre una fusione parziale; la polvere bianca non si muta in una vera massa sciropposa, ma apparisce appena come una pasta umida e subito rigonfia, il termometro non ha an-

cora raggiunto i 115° che la soluzione ha già bollito e la massa è di nuovo secca. Scaldando nelle stesse condizioni il sale polverizzato fino inumidito con poca acqua, si forma una soluzione che comincia a bollire appena sopra i 100° ; ma il termometro immerso sale tosto sopra i 110° . Il tetraidrato si è sciolto completamente, ma il liquido è intorbidato da un precipitato fioccoso; continuando per due o tre minuti l'ebollizione, mentre il termometro si arresta palesemente sui $113^{\circ}.6$, si forma nel liquido un precipitato abbondante. In una goccia di liquido portata sotto il microscopio si osservano molti cristalli minutissimi assai regolari di abito prismatico; seguitando l'osservazione, per poco si vedono comparire nel campo del microscopio i grandi ottaedri acuminati caratteristici del tetraidrato, che si agglomerano rapidamente in una massa cristallina.

Verso i $113^{\circ}.6$ si ha dunque il limite superiore di esistenza del tetraidrato, il quale può esistere a temperature inferiori fin verso i -21° , punto in cui la sua soluzione congela completamente in un criodrato.

La sua curva di solubilità ha un andamento parallelo a quello della curva dell'esaidrato, come si deduce dalla seguente serie di soluzioni stabili in equilibrio col tetraidrato.



30°	Be $\text{SO}_4 \cdot 13.21 \text{H}_2\text{O}$	13.33
30°	Be $\text{SO}_4 \cdot 13.45 \text{H}_2\text{O}$	
40°	Be $\text{SO}_4 \cdot 12.47 \text{H}_2\text{O}$	12.49
40°	Be $\text{SO}_4 \cdot 12.52 \text{H}_2\text{O}$	
68°	Be $\text{SO}_4 \cdot 9.20 \text{H}_2\text{O}$	9.42
68°	Be $\text{SO}_4 \cdot 9.83 \text{H}_2\text{O}$	

85°	Be SO ⁴ . 7.45 H ² O	7.65
85°	Be SO ⁴ . 7.85 H ² O	
95°.4	Be SO ⁴ . 6.21 H ² O	6.44
95°.4	Be SO ⁴ . 6.67 H ² O	
107°.2	Be SO ⁴ . 4.94 H ² O	3.06
107°.2	Be SO ⁴ . 5.18 H ² O	
111°	Be SO ⁴ . 4.32 H ² O	4.55
111°	Be SO ⁴ . 4.78 H ² O	

La curva di solubilità del tetraidrato è nel diagramma inferiore a quella dell'esaidrato. Le soluzioni sature di quest'ultimo sono quindi soprasature rispetto a quelle del tetraidrato, perciò la cristallizzazione di quest'ultimo rappresenta il caso normale. D'altra parte s'è visto che l'esaidrato una volta formato si mantiene volentieri e cristallizza facilmente dalle sue soluzioni; perciò non si può dire che l'esaidrato sia propriamente labile in paragone del tetraidrato, e questo concorda bene col fatto che la differenza delle solubilità dei due sali non è grande e che i due hanno analoga forma cristallina.

Be SO⁴. 2H²O

Il biidrato di solfato di berillio precipitato per concentrazione di una soluzione bollente di tetraidrato non si può filtrare dal liquido sciroppo che lo tiene sospeso. Il precipitato umido tolto dal filtro e asciugato rapidamente tra carta indurisce subito e lascia delle incrostazioni aderenti alla carta che hanno la composizione Be SO⁴. 3.55 H²O. Si prepara invece dal tetraidrato per essiccazione in stufa a 100°, il biidrato pure stabile all'aria a temperatura ordinaria.

	Trovato		Calcolato
Be O	17.61	17.95	17.78
SO ³	56.92	56.46	56.69
H ² O	25.44	25.62	25.53

L'idratazione di questo sale non subisce nessun ritardo: polverizzato finissimo e inumidito con due molecole d'acqua, indurisce rapidamente cambiandosi in tetraidrato mentre il termometro immerso sale oltre i 113°. Perciò le determinazioni di solubilità furono eseguite fondendo dell'esaidrato e aggiungendovi un eccesso di biidrato.

80°	Be SO ⁴ . 6.97 H ² O	6.89
80°	Be SO ⁴ . 6.82 H ² O	
91°.4	Be SO ⁴ . 5.72 H ² O	5.97
91°.4	Be SO ⁴ . 6.22 H ² O	
105°	Be SO ⁴ . 5.07 H ² O	4.93
105°	Be SO ⁴ . 4.79 H ² O	
119°	Be SO ⁴ . 4.05 H ² O	3.91
119°	Be SO ⁴ . 3.78 H ² O	

La curva di solubilità del biidrato comincia a 77°.4 punto in cui sta in equilibrio coll'esaidrato in presenza di soluzione, passa per 111°.5, punto di trasformazione del tetraidrato e dovrebbe prolungarsi fin verso i 158°, temperatura alla quale fonde parzialmente per cambiarsi in monoidrato.

Be SO⁴. H₂O

La fusione del biidrato si può appena osservare, perchè il sale polverizzato fino quando il termometro immerso segna 158° si cambia in una massa pastosa che subito si dissecca; dopo il raffreddamento si trova nel tubo da saggio una massa durissima, prova dell'avvenuta fusione. Avendo provato a eseguire la fusione in tubo chiuso, tenendo il tubo immerso in acido solforico, in cui pescava un termometro, vidi avvenire bene la fusione verso i 145°, e il sale pestato finissimo raggrumarsi e fondere, poi verso i 150° bollire violentemente. Quest'abbassamento del punto di transizione da biidrato a monoidrato forma eccezione alla regola generale che vuole che l'aumento di pressione innalzi il punto di fusione dei liquidi e analogamente il punto di decomposizione dei cosiddetti sistemi condensati, idrati e sali doppî. Per la fusione l'esempio classico di eccezione è dato dal ghiaccio, per sali doppî dall'acetato di rame e di calcio, per gli idrati non ne conosco finora nessun esempio. Il fenomeno è spiegato dalla nota equazione termodinamica

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \frac{T(\sigma - \tau)}{4247}$$

in cui il segno di $\frac{dT}{dp}$ cambia con quelli di $\sigma - \tau$, cioè la temperatura di trasformazione aumenta quando σ volume del prodotto della trasformazione è più grande grande di τ , volume del corpo primitivo (¹).

Be SO⁴

C. L. Parsons cita l'opinione di Nilson e Petterson che a 250° si ottenga il sale anidro per dissecamento degli idrati, ma dice che invece, secondo lui, non esiste un limite definito tra il punto in cui tutta l'acqua se n'è andata e il punto in cui il sale comincia a decomporsi svolgendo anidride solforosa e ossigeno. Io ho dissecato completamente il sale a 218°-220°. Il peso del saggio adoperato era gr. 0,6352; dopo varie ore di stufa a quella

(¹) Van t'Hoff, *Bildung und Spaltung von Doppelsalzen*, pag. 57.

temperatura mantenuta da termoregolatore a mercurio, le successive pesate mostrarono ancora durante altre tre ore le seguenti perdite in peso:

gr. 0,0096	gr. 0,0010
gr. 0,0042	gr. 0,0002
gr. 0,0026	gr. 0,0002
gr. 0,0008	

Dopo di che calcinai il residuo in crogiolo di platino al bianco e ottenni gr. 0,0911 di ossido di berillio, cioè il 23.91 % mentre il teorico sarebbe 23.88 %.

Questo lavoro fu cominciato per consiglio del dott. Arturo Rosenheim, cui devo molta riconoscenza per la cordiale ospitalità nel suo laboratorio della Chausséestr. a Berlino e per i buoni consigli.

Chimica. — Reazioni per determinare la posizione dei gruppi $-NO_2$ e $-NH_2$ nei mononitro- ed aminoderivati dell'aldeide e dell'acido piperonilici⁽¹⁾. Nota di EFISIO MAMELI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

In questa seconda Nota, descriverò le reazioni cui ho già accennato nella Nota precedente⁽²⁾, e che mi sono servite per stabilire la posizione dei nitro- ed amino-gruppi nei corrispondenti derivati del piperonal e dell'acido piperonilico.

Seguirò nella parte sperimentale l'ordine già indicato, dividendo le reazioni in tre serie, a seconda dei gruppi funzionali a cui esse si riferiscono.

a) Reazioni sul gruppo aldeidico o sul carbossilico :

1. Ossidazione del nitropiperonal.
2. Decomposizione col calore dell'acido nitropiperonilico.
3. Trasformazione del nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina.

b) Reazione sul gruppo nitro :

4. Riduzione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

(¹) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell' Università di Cagliari. Giugno 1905.

(²) V. questi Rendiconti pag. 424.

c) Reazione sul gruppo diossimetilenico:

5. Decomposizione, in tubi chiusi, dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

1. Ossidazione del nitropiperonal.

Ho eseguito quest'ossidazione nelle stesse condizioni, che si osservano per passare dall'aldeide all'acido piperonilico e sono così pervenuto all'acido nitropiperonilico:



Il nitropiperonal, sospeso in cinque o sei volte il suo volume d'acqua, venne trattato con soluzione di permanganato potassico al 2 %. A freddo, il reattivo non si scolora ed è necessario riscaldare a b. m., agitando il pallone, perchè si osservi una rapida decolorazione, che va a mano a mano rallentando. Quando il permanganato non viene più ridotto, si lascia raffreddare, si filtra per separare l'abbondante precipitato di biossido di manganese e il filtrato rosso giallastro, previa concentrazione a b. m., si acidifica. Dopo un certo tempo, precipita lentamente una polvere giallastra, cristallina, che raccolta, lavata con acqua e asciugata, fonde a 169°, con decomposizione. Cristallizzata rapidamente dall'acqua calda, dà belle scagliette paglierine, lucenti, mentre, per lenta cristallizzazione dallo stesso solvente, si ottengono degli aghi riuniti a ciuffi p. f. 171-172°, con decomposizione. I caratteri quindi di questo corpo coincidono con quelli dell'acido nitropiperonilico, ottenuto da Jobst e Hesse, per azione diretta dell'acido nitrico sull'acido piperonilico.

2. Decomposizione dell'acido nitropiperonilico col calore.

Riscaldando l'acido nitropiperonilico in tubo capillare, si osserva che, non appena è raggiunta la temperatura di fusione, la massa si decompone, trasformandosi in un liquido nero, che schiumeggia per sviluppo di gas. Volli studiare tale reazione, per stabilire se fosse dovuta, come in generale avviene negli acidi carbossilici, a perdita di anidride carbonica:



e, in tal caso, constatare se la nitrometilenpirocatechina, che ne risultava, fosse identica o meno a quella ottenuta, come prodotto secondario, nella nitrazione dell'acido piperonilico.

Riscaldando, con bagno di lega, l'acido nitropiperonilico contenuto in un tubo da saggio, agitando la sostanza con un termometro, si ha completa decomposizione solo a 200° , ma la massa, che si ottiene, presenta un aspetto resinoso e i solventi non asportano alcun corpo cristallizzabile.

Ricorsi allora alla decomposizione del sale di calcio, che non era noto. Preparai questo sale sciogliendo l'acido nitropiperonilico con idrato sodico o meglio con ammoniaca, e trattando questa soluzione con cloruro di calcio, che dà lentamente un precipitato giallo. Questo raccolto, lavato con acqua e asciugato all'aria, si presenta come una polvere cristallina, di color paglierino, solubile in acqua a freddo e più a caldo, insolubile in alcool. Non contiene acqua di cristallizzazione.

Gr. 0,2305 di sostanza diedero gr. 0,0669 di CaSO_4 .

Trovato %	Calcolato per $(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N})_2\text{Ca}$
Ca 8,53	8,69

Questo sale venne mescolato, a parti eguali, con ossido di calcio e la miscela fu scaldata in tubo da saggio, per mezzo di un bagno a lega, agitandola col termometro. Intorno a 200° , la miscela si fa pastosa e, continuando a riscaldare, a 250° , deflagra con fiamma, trasformandosi in una massa carboniosa, mentre, nelle pareti del tubo, si deposita un leggero sublimato giallo. È necessario quindi mantenere la temperatura della miscela sotto 250° . Dopo 10-15' di riscaldamento, si tratta con alcool all'ebollizione, si filtra e, per evaporazione, si ottiene un residuo cristallino giallo, che, dopo alcune nuove cristallizzazioni, diede degli aghi p. f. = 138° , coincidente con la nitrometilenpirocatechina.

3. Trasformazione del nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina.

Sono riuscito a trasformare direttamente il nitropiperonal in nitrometilenpirocatechina :



distillando, in corrente di vapor d'acqua, la soluzione del primo in eccesso di idrato sodico, procedimento non ancora usato a questo scopo.

Se si mescola il nitropiperonal con una soluzione al 10 % di idrato sodico, non si osserva subito alcun fenomeno; ma, se si riscalda, il liquido si fa rosso e questo colore, continuando a riscaldare, aumenta sempre più, passando al rosso scuro, e finalmente al bruno, mentre il liquido si fa più denso. Se questa soluzione oscura e densa si distilla in corrente di vapor d'acqua, passa subito, con le prime gocce di acqua, una sostanza solida, cristallizzata

in bellissimi aghi gialli, sericei, che, in poco tempo, rivestono l'interno della canna del refrigerante, disponendosi a gruppi stellati. Il liquido giallo che distilla ha reazione alcalina sul principio, dopo poco però diventa neutro. Durante la distillazione, si nota un leggero odore, che ricorda quello dell'acido cianidrico.

Mentre il nitropiperonal ha il p. f. = 97°, la sostanza solida distillata, raccolta, lavata e asciugata all'aria, diede p. f. = 147°. Cristallizzata varie volte dalla benzina, dove è solubilissima, ebbe p. f. = 152°. Questo risultato mi fece subito supporre di trovarmi in presenza della nitrometilenpirocatechina, la quale, secondo Jobst e Hesse, fonde a 148°. E infatti questo corpo, preparato secondo le indicazioni date dai detti autori, per azione cioè dell'acido nitrico sull'acido piperonilico, diede, dopo alcune cristallizzazioni dalla benzina, p. f. = 152°. Ho confermato inoltre la sua identità mediante l'analisi.

Gr. 0,1010 di sostanza, mescolata con dieci o dodici volte il suo peso di polvere di rame ridotto, diedero gr. 0,1854 di CO₂ e gr. 0,0315 di H₂O. Per quanto la polvere di rame, dopo la riduzione, si sia tenuta per parecchie ore in corrente di aria secca, pure essa trattiene ancora delle tracce di idrogeno, di cui si ha un lieve eccesso nei valori percentuali.

Gr. 0,1870 di sostanza diedero cmc. 15 di N, a 26° e a 757 mm. di pressione. In questa determinazione l'ossido di rame polverulento fu mescolato con carbonato sodico secco.

Trovato %		Calcolato per C ₇ H ₆ O ₄ N
I	II	
C	50,06	50,28
H	3,49	3,02
N	—	8,40
	8,86	

Il nitropiperonal perde dunque, nelle condizioni descritte, il suo gruppo aldeidico, con una reazione analoga a quella, per la quale gli acidi organici, riscaldati con alcali forti (barite, calce, idrato sodico), perdono il carbossile.

La decomposizione avviene non appena si scalda il nitropiperonal con la soluzione di idrato sodico. Infatti, se dopo poco iniziata l'operazione, si interrompe l'azione dell'idrato sodico, acidificando il liquido, e si riprende la distillazione al vapor d'acqua, si ottiene ancora la stessa sostanza, che, per i suoi caratteri, si palesa eguale alla nitrometilenpirocatechina.

Mi riservo di ricercare se la perdita del gruppo aldeidico, nelle condizioni accennate o in condizioni simili, sia un fatto generale da estendersi ad altre aldeidi.

Il liquido che rimane nel pallone, quando non distilla più la nitrometilenpirocatechina, è denso, scuro, opaco. Se si acidifica, si ha un precipitato

abbondante, nero, che pare sia una mescolanza di prodotti diversi e da cui ancora non ho potuto separare alcun corpo nettamente definito.

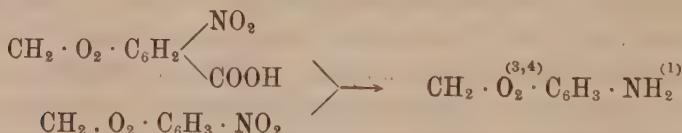
Noterò che Fittig e Remsen (¹), distillando il nitropiperonal grezzo, in corrente di vapor d'acqua, avevano ottenuto una sostanza gialla cristallina, che aveva un punto di fusione (138-139°) superiore a quello del piperonal; ma questa sostanza, per cristallizzazione dall'acqua bollente, riprese il punto di fusione e tutte le altre proprietà del nitropiperonal. Essi perciò, pur non determinandone la natura, opinarono che si trattasse o di una combinazione del piperonal col nitropiperonal o di un nitropiperonal isomero, che, pel trattamento con acqua, si scindesse o si trasformasse nella modificaione stabile.

Qualunque sia l'interpretazione del fatto, mi interessa di notare che questo fenomeno è ben differente da quello che ora ho descritto, sia per le condizioni in cui si compie, sia per il risultato, a cui dà luogo.

4. Riduzione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina.

Hesse, riducendo, con stagno e acido cloridrico, l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina, ottenne, come già dissi, un olio bruno, di reazione fortemente alcalina e di cui preparò alcuni sali. Dall'analisi del cloridrato, fu condotto ad ammettere trattarsi di una aminometilenpirocatechina $\text{CH}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH}_2$; ma non diede le costanti fisiche né della base, né dei suoi sali.

Ho voluto ripetere queste riduzioni, per poter confrontare la base, ottenuta da Hesse, con la 1 amino-3.4 metilenpirocatechina, preparata da Rupe e Majewski e da Van Ling, per azione dell'ipobromito di sodio sulla piperonilamide e son riuscito a dimostrarne l'identità, con varie prove, che concorrono a confermare la posizione 6 (simmetrica alla posizione 1, rispetto al gruppo diossimetilenico 3-4) del gruppo NO_2 nell'acido nitropiperonilico e nella nitrometilenpirocatechina:



L'acido nitropiperonilico, sospeso in poca acqua, a cui si aggiunge il doppio in volume di acido cloridrico concentrato, fu trattato con un eccesso di stagno in fogli.

Agitando, si nota lieve riscaldamento. Dopo una notte di riposo, si trova, nel fondo del pallone, una polvere scura, da cui ottenni l'acido metilendi-

(¹) Liebig's Annalen,, 1891. 159. 135.

ossiantranilico, già accennato e che mi riservo di studiare. Le acque-madri, in cui l'acqua produceva un abbondante deposito di sale di stagno, furono completamente distagnate con idrogeno solforato. Separato il solfuro ottenuto, ho evaporato a b. m. il filtrato, fino a piccolo volume, senza poter isolare, nè per raffreddamento, nè per estrazione con etere, alcuna sostanza. Allora ho reso alcalino questo liquido e lo ho estratto di nuovo con etere. Questo, dopo essere stato sbattuto con cloruro di calcio fuso, fu distillato e lasciò un residuo oleoso nero, di reazione alcalina, che si mostrò restio a qualunque tentativo immediato di cristallizzazione. Abbandonato a sè, per un certo tempo, non mutò aspetto; ma, dopo parecchi giorni, si rapprese in una massa di finissimi cristalli scuri, disposti a raggi, che furono separati dalle acque-madri, spremuti fra carta e ricristallizzati varie volte dall'etere. Dopo tale purificazione, si presentarono in cristalli finissimi, aghiformi, bianchi, che fondevano a 44°, come appunto la 1 amino-3.4 metilenpirocatechina.

Tuttavia volli, per sicurezza, preparare anche questa ultima base e seguii, a preferenza, il procedimento già citato di Van Ling. Ho eterificato perciò l'acido piperonilico con alcool metilico, in corrente di acido cloridrico, ed ho trattato l'etere così ottenuto con ammoniaca, per passare all'amide. Per evitare, in questa ultima reazione, la non facile manualità dei tubi chiusi, seguita da Van Ling, ho saturato l'etere metilico dell'acido piperonilico, che fonde a 51-52°, con ammoniaca gazzosa, facendo uso di un estrattore per liquidi, che descrivo in altra Nota e che può usarsi come apparecchio a saturazione, funzionante automaticamente. Le prime porzioni di ammoniaca gasosa calda, proveniente dal pallone inferiore, in cui bolliva una soluzione di ammoniaca del commercio, facevano fondere l'etere, in cui continuava a gorgogliare il gas fino a saturazione. Rimane sempre una piccola porzione di etere non trasformato, che si separa facilmente dall'amide, perchè col raffreddamento si solidificano entrambi, rimanendo separati in strati ben distinti. Così ho potuto operare su quantità di sostanza abbastanza grande, con una operazione più semplice e veloce dell'ordinaria.

Dall'amide, così ottenuta, son passato, per azione dell'ipobromito di sodio, alla 1 amino-3.4 metilenpirocatechina, che aveva lo stesso aspetto e lo stesso punto di fusione della base precedente, ottenuta per riduzione.

A maggior conferma di questa identità, preparai il cloridrato, il sulfato e il picrato della base da me ottenuta e anche della 1 amino-3.4 metilenpirocatechina, perchè non ne erano note le costanti fisiche. In queste preparazioni, seguii sommariamente i metodi già adoperati da Van Ling (¹), per gli stessi composti.

Il cloridrato si ottiene dalla base ora descritta, se la soluzione eterea di questa si neutralizza con acido cloridrico, anch'esso in soluzione eterea. Si

(¹) Rec. trav., Pays Bas, 1897, 16, 52.

ha così un precipitato che, seccato, si presenta come una polvere gialla, cristallina; di odore speciale, molto solubile in acqua, con notevole raffreddamento. L'ebollizione della soluzione acquosa non produce decomposizione apprezzabile nella sostanza. Fonde, con profonda decomposizione a 210°.

Gr. 0,2141 di questo cloridrato diedero gr. 0,1751 di AgCl.

	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₇ O ₂ N · HCl
Cl	20,22	20,42

Il cloridrato, ottenuto con lo stesso procedimento dalla 1 amino-3,4 metilenpirocatechina, presentava gli stessi caratteri.

Il sulfato fu ottenuto analogamente da entrambe le amine e, in ogni caso, si presentò come una polvere giallo-rossastra, che cristallizza dall'acqua o dall'alcool, in cristalli aghiformi bianchi, di odore acuto caratteristico, che, riscaldati in tubo capillare, acquistano un colore scuro e fondono con decomposizione a 250°, trasformandosi in un liquido nero schiumeggiante.

Gr. 0,2622 di sostanza diedero gr. 0,1600 di BaSO₄.

	Trovato %	Calcolato per (C ₇ H ₇ O ₂ N) ₂ · H ₂ SO ₄
S	8,38	8,62

Se alla soluzione acquosa o alcoolica delle due basi, si aggiunge una soluzione di trinitrofenolo nello stesso solvente, si ottiene subito un precipitato giallo, che cristallizza bene dall'alcool al 50 %, in bellissimi aghi gialli ed è costituito dal picrato della base. Al calore si comporta variamente, ma, dopo parecchie cristallizzazioni, si oscurò a 188°, e cominciò a fondere a 192°, per fondere completamente a 195°, decomponendosi in un liquido nero schiumeggiante.

Gr. 0,1960 di sostanza diedero cmc. 26,2 di N, a 23° e 758 mm. di pressione.

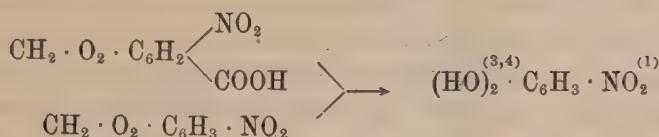
	Trovato %	Calcolato per C ₇ H ₇ O ₂ N · C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃ OH
N	15,03	15,33

5. Trasformazione dell'acido nitropiperonilico e della nitrometilenpirocatechina in 1 nitro-3,4 pirocatechina.

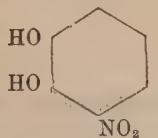
Per effettuare questa trasformazione, applicai la nota reazione, per la quale, come già dissi, un corpo contenente il gruppo diossimetileno, riscaldato in tubo chiuso, con acqua o con HCl diluita, si decompone, liberando carbonio e dando il difenolo corrispondente.

Ho eseguito questa decomposizione tanto sull'acido nitropiperonilico, quanto sulla nitrometilenpirocatechina e ho trovato che il primo, oltre alla

decomposizione accennata, perde anidride carbonica. In entrambi i casi ho ottenuto la 1-nitro-3,4-pirocatechina, già nota:



Cercando le condizioni più opportune per questa reazione, ho visto che, a 200°, i tubi contenenti l'acido nitropiperonilico esplodevano, per cui mi limitai a riscaldare fino a 170°, per cinque ore. All'apertura, i tubi presentavano notevole pressione e nell'interno contenevano una sostanza solida, scura e un liquido colorato in giallo. Separata per filtrazione la sostanza nera sospesa, si riscontra che è costituita, in massima parte, da carbone, insieme a piccola quantità di sostanza organica resinosa, che non si poté separare. Il liquido filtrato ha reazione acida e, per l'aggiunta di idrato sodico, dà una viva e intensa colorazione rossa, che scompare, se si ripristina la reazione acida, con un viraggio così rapido e netto dal giallo paglierino al rosso carminio e viceversa, da permetterne l'uso come indicatore. Lo stesso liquido filtrato diede, per lenta evaporazione, o meglio, per estrazione con etere, un corpo giallo, molto scarso, che, purificato per cristallizzazione dalla benzina, si presenta in aghi gialli, facilmente solubili in acqua, in alcool, in etere, presentanti anch'essi la bella reazione di viraggio, di cui ho detto sopra, e che è un carattere comune ai due mononitrodifenoli isomeri:



per la cui scelta ricorsi al punto di fusione e ai derivati.

In quanto al punto di fusione, ho trovato cifre oscillanti fra 162 e 169° e non ho potuto raggiungere valori più costanti, sia perchè è difficile ottenere il prodotto puro, sia perchè i rendimenti avuti furono sempre scarsi e non mi permisero di procedere a molte cristallizzazioni successive. Del resto, poichè il nitrodifenolo vicinale ha p. f. = 86°⁽¹⁾, mentre per l'altro i vari autori danno cifre variabili e cioè: 157°⁽²⁾, 168°⁽³⁾, 175°, 5-176°⁽⁴⁾, non v'ha dubbio ch'io dovesse escludere il primo e ammettere di trovarmi in presenza del secondo.

(1) Weselsky e Benedikt, Monat. f. Chem., 1882, 3, 386.

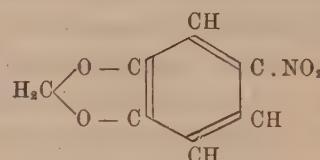
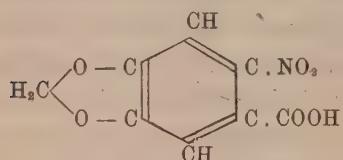
(2) Benedikt, Ber. Deut. chem. Gesell., 1878, 11, 362.

(3) Weselsky e Benedikt, l. c.

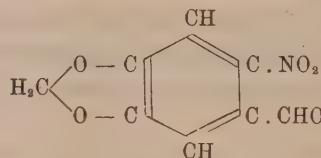
(4) Bamberger e Czerski, Journ. f. prakt. Chem., 1904, 68, 480.

Per confermare però l'identità del nitrodifenolo asimmetrico con il prodotto di decomposizione da me ottenuto, ne preparai il bromoderivato, secondo le indicazioni di Cousin (¹). Il prodotto in esame venne sciolto in cloroformio; a questa soluzione si aggiunse quantità equimolecolare di bromo, anch'esso in soluzione cloroformica, e si abbandonò la miscela a sè, in pallone turato. Dopo una giornata, si scacciò il cloroformio e si ottennero dei belli cristalli gialli p. f. 140°, corrispondente alla bromonitropirocatechina C₆H₂.Br.(NO₂).OH₂, ottenuta da Cousin, per bromurazione del nitrodifenolo asimmetrico, mentre il prodotto di bromurazione del nitrodifenolo vicinale, ottenuto dallo stesso autore, fonde a 109-110° (²).

Constatato così che l'acido nitropiperonilico e la nitrometilenpirocatechina davano, come prodotto di decomposizione, il nitrodifenolo asimmetrico, veniva una nuova prova ad aggiungersi alle altre precedenti, per assegnare a questi due corpi le due formole rispettive:

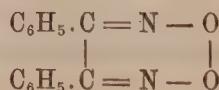


e, per conseguenza, al nitropiperonal l'altra già dimostrata:



Chimica. — *Sull' ossidazione delle aldossime aromatiche con nitrito di amile* (³). Nota di G. MINUNNI e R. CIUSA, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il comportamento delle aldossine aromatiche con gli agenti ossidanti è stato già studiato da diversi autori. Le prime esperienze in proposito furono eseguite da R. Scholl (⁴), il quale osservò, che per azione del tetrossido di azoto sull' α -benzaldossima in soluzione eterea si forma il perossido della difenilglossima,



(¹) Annal. de Chim. et de Phys., 1898, 13, 503.

(²) L. c., 502.

(³) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Sassari.

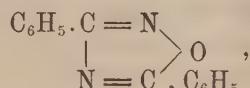
(⁴) B. 23, 3496; vedi pure E. Beckmann, B. 22, 1538.

identico al composto ottenuto da V. Meyer e K. Auwers (¹), per ossidazione delle benzildiossime e da A. Werner e H. Buss (²) per azione del cloro sopra l' α -benzaldossima in soluzione eterea.

Allo scopo di chiarire la struttura del gruppo ossimidico nelle due benzaldossime E. Beckmann (³) ne studiò il comportamento con ferricianuro potassico in soluzione molto diluita di potassa caustica e con l'acido nitroso (da acido nitrico ed anidride arseniosa). Nel primo caso ottenne da entrambe le ossime il perossido di azobenzenile (perossido di benzaldossima),



e la dibenzenilazossima,



insieme a piccole quantità di aldeide benzoica e di acido benzoico. Con acido nitroso in soluzione eterea le due benzaldossime forniscono il perossido di azobenzenile.

Lo studio dei prodotti di ossidazione delle aldossime fu ripreso in questi ultimi anni da E. Bamberger (⁴), il quale trattando la benzaldossima col reagente di Caro ottenne una serie di corpi, cioè: aldeide benzoica, acido benzoico, acido nitroso, dibenzenilazossima, benzamide, benzonitrile, acido benzidrossamico ed isofenilnitrometano, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NO} \cdot \text{OH}$, quest'ultimo in forma dell'isomero fenilnitrometano. Prodotti analoghi si formano secondo le osservazioni di Bamberger e Scheutz (⁵) per azione del reattivo di Caro sull'anisaldossima, e sulle nitrobenzaldossime meta e para. Le aldossime alifatiche (acetaldossima, propionaldossima, isobutiraldossima e valeraldossima) forniscono insieme a nitroderivati i corrispondenti acidi idrossamici.

Spinto dagli interessanti risultati delle ricerche sull'azione del nitrito di amile sui fenilidrazoni delle aldeide aromatiche (⁶) uno di noi aveva già parecchi anni or sono iniziato delle esperienze analoghe con le aldossime aromatiche ed aveva fin d'allora osservato che queste reagiscono col nitrito di amile in soluzione eterea già a temperatura ordinaria, e quindi più facilmente degli idrazoni. Lo studio dei prodotti di questa nuova reazione fu da noi ripreso alcuni mesi or sono. In questa prima Nota comunichiamo i risultati ottenuti finora con la benzaldossima e col suo m-nitroderivato; risultati, i quali chiariscono l'andamento generale della reazione. Facendo agire il nitrito

(¹) B. 21, 804.

(²) B. 27, 2194.

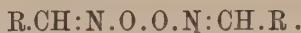
(³) B. 22, 1588.

(⁴) B. 33, 1781.

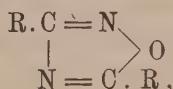
(⁵) B. 34, 2023.

(⁶) Gazz. 26, I, 441; 27, II, 215, 244, 277; 29, II, 420, 434, 437.

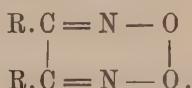
di amile sopra un'aldossima aromatica in soluzione eterea a temperatura ordinaria si forma subito un precipitato cristallino costituito dal perossido dell'ossima:



Come prodotto principale si ottiene però una dibenzenilazossima:



la quale rimane in soluzione nell'etere insieme a piccole quantità del perossido della corrispondente gliossima aromatica:



PARTE Sperimentale.

Ossidazione dell' α -benzaldossima.

Aggiungendo ad una soluzione eterea di α -benzaldossima alcune gocce di nitrito di amile, si forma dopo pochi minuti un precipitato bianco cristallino. Lasciando a sè il miscuglio in recipiente chiuso, si osserva che il precipitato a poco a poco si ridiscioglie e dopo due o tre giorni scompare completamente. Per isolare i singoli prodotti della reazione si operò nel modo seguente:

Si trasformarono 20 gr. di aldeide benzoica in benzaldossima secondo il metodo di Petraczek ⁽¹⁾ ed alla soluzione eterea dell'ossima seccata con cloruro di calcio si aggiunsero a poco a poco circa 80 cm³ di nitrito di amile. Dopo circa 4 ore si filtra il precipitato cristallino formatosi che viene lavato sul filtro con etere, indi seccato fuori il contatto della luce. Si ottennero così gr. 0,6 di un composto, che aveva tutte le proprietà del *perossido della benzaldossima (perossido di azobenzene)* ottenuto dal Beckmann per ossidazione della benzaldossima con ferricianuro potassico. La sostanza fu purificata sciogliendola in cloroformio a temperatura inferiore ai 50° e riprecipitandola per aggiunta di alcool. All'analisi si ebbero i seguenti risultati: gr. 0,1945 sost.: 19,2 cm³. N (10°, 743 mm.). — gr. 0,2306 sost.: 23,4 cm³. N (7,5°, 748 mm.).

(C₆H₅.CH:NO —)₂: Calcolato N 11,66 Trovato N 11,58 ; 12,09.

⁽¹⁾ B. 15, 2785; 16, 824.

Il perossido si presenta in forma di laminette bianche, microscopiche; ingiallisce alla luce; è insolubile in acqua, alcool, etere; si scioglie inalterato nel cloroformio e nel benzolo a blando calore; facendo bollire queste soluzioni il nostro perossido si trasforma come quello ottenuto da Beckmann in dibenzenilazossima.

Il prodotto purificato nel modo suddetto e seccato nel vuoto sopra l'acido solforico, fondeva anche dopo ripetute precipitazioni a 96° con violento sviluppo di gas. Beckmann (¹) dà per il perossido da lui ottenuto il punto di fusione 105°. Per chiarire questa differenza abbiamo preparato il perossido per ossidazione della benzaldossima con ferricianuro potassico secondo le indicazioni di Beckmann ed abbiamo osservato che anche il prodotto proveniente da questa reazione fondeva come il nostro a 96° con gli stessi fenomeni. La determinazione fu fatta per i due campioni contemporaneamente nello stesso bagno.

Come dimostra il rendimento suindicato, il perossido non rappresenta che un prodotto secondario della reazione fra la benzaldossima ed il nitrito di amile. Per isolare gli altri prodotti di ossidazione contenuti nella soluzione eterea, da cui fu filtrato il perossido, si distilla a b. m. la maggior parte dell'etere e si abbandona il residuo per alcune ore all'evaporazione spontanea. Si separa in tal modo una sostanza bianca in bellissimi aghi aciculari, che furono filtrati, lavati con alcool e riceristallizzati dall'alcool caldo fino a punto di fusione costante.

gr. 0,1595 sost.: 0,4431 gr. CO₂, 0,0717 gr. H₂O. — gr. 0,3028 sost.:
gr. 0,8394 CO₂, gr. 0,1223 H₂O. — gr. 0,2962 sost.: 32,4 cm³
N (16°, 733 mm.).

C₁₄H₁₀ON₂: Calcolato C 75,7, H 4,5, N 12,6.
Trovato " 75,76, 75,6 " 4,9, 4,5 " 12,3.

Le proprietà del nostro prodotto confermano l'identità con la dibenzenilazossima. Esso si scioglie in quasi tutti i solventi organici, compresa la ligroina, e cristallizza dall'alcool e dalla ligroina in lunghi aghi bianchi; è pochissimo solubile nell'acqua bollente, insolubile negli acidi e nelle basi, solubile a caldo in acido nitrico concentrato, da cui precipita inalterato per aggiunta di acqua; riscaldato per circa due ore in b. m. bollente con eccesso di cloruro di benzoile rimane inalterato. La sostanza riceristallizzata dall'alcool fino a punto di fusione costante e seccata nel vuoto sopra l'acido solforico fondeva a 102,5-104°. Nella letteratura è indicato per la dibenzenilazossima il punto di fusione 108°. Allo scopo di chiarire questa differenza abbiamo preparato il composto in questione per altra via, cioè per decompo-

(¹) B. 22, 1589.

sizione del perossido della benzaldossima ottenuto per azione diretta del nitrito di amile sulla benzaldossima. Si riscaldò il perossido con cloroformio a b. m. all' ebullizione per alcuni minuti; la soluzione abbandonata all' evaporazione spontanea si rapprese dopo alcune ore in una poltiglia di cristalli bianchi uniti a materia oleosa costituita principalmente da aldeide benzoica. La massa venne stemperata con alcool e la parte cristallina rimasta indisciolta fu purificata per ripetute cristallizzazioni dall' alcool caldo. Per la dibenzenilazossima così preparata fu osservato il punto di fusione costante 102-103° identico a quello trovato per il nostro prodotto.

Le acque eteree primitive della dibenzenilazossima lasciano deporre ancora per un certo tempo, specialmente per aggiunta di alcool, una certa quantità di prodotto fusibile a 102,5-104°. Quando non si depone più sostanza cristallina, si filtra ed il filtrato, che si presenta come un olio giallo, in cui si sente distintamente l' odore del nitrito di amile e di aldeide benzoica, vien distillato col vapor d' acqua. Nella distillazione passa alcool, alcool amilico, nitrito di amile ed in ultimo aldeide benzoica. Nel pallone rimane un olio giallo che lentamente si rapprende in una massa amorfa, pastosa, piuttosto resinosa. Stemperando con alcool la resina passa in soluzione e rimane una polvere cristallina quasi bianca che alla luce ingiallisce. Questa sostanza cristallizzava dall' alcool in aghi bianchi, ma non fondeva nettamente nemmeno dopo ripetute cristallizzazioni, perchè costituita da un miscuglio di dibenzenilazossima, e di perossido della benzildiossima. La separazione di queste sostanze riuscì perfettamente mediante cristallizzazione frazionata dalla ligroina bollente sotto 100°. A tale scopo si sciolse il miscuglio già cristallizzato dall' alcool in ligroina a blando calore e si abbandonò la soluzione all' evaporazione spontanea. Dopo circa un' ora incominciarono a separarsi dei cristalli bianchi, compatti, duri che aumentavano rapidamente di volume. Dopo un' altra ora si decantarono le acque madri, si raccolsero i cristalli sul filtro e si lavarono con ligroina. La sostanza così ottenuta polverizzata e seccata nel vuoto sopra l' acido solforico fondeva nettamente a 114-115°; questo punto di fusione e le altre proprietà del composto ne dimostrano l' identità col *perossido della benzildiossima*.

gr. 0,1893 sost.: 20 cm³ N (12,5°; 745 mm).

C₁₄H₁₀O₂N₂: Calcolato N 11,8 Trovato N 12,2.

Dalle acque madri ligroiniche si separò dapprima una nuova quantità di perossido ed infine la dibenzenilazossima in forma di cristalli aghiformi lunghi.

Dall' alcool di stemperamento del residuo della distillazione con vapor d' acqua, si separò per lungo riposo una sostanza cristallina che dall' alcool bollente fu ottenuta in aghi incolori fusibili a 152-153°. Il rendimento scarsissimo non permise nemmeno di determinare la composizione di questo quarto prodotto di ossidazione della benzaldossima.

Ossidazione della m-nitrobenzaldossima.

Ad una soluzione di 5 gr. di m-nitrobenzaldossima in 200 cm³ di etere si aggiunsero 5 gr. di nitrito di amile agitando la massa. Dopo pochi minuti incominciò a separarsi una sostanza bianca cristallina in forma di laminette, che dopo alcune ore venne filtrata, lavata ripetutamente con etere fino alla completa eliminazione del nitrito di amile, seccata nel vuoto sopra l'acido solforico e quindi sottoposta all'analisi.

gr. 0,1247 sost.: 17,8 cm³ N (8°, 738 mm.).

(NO₂.C₆H₄.CH:N.O —)₂: Calcolato N 16,97 Trovato N 16,73

Il perossido della *m-nitrobenzaldossima* è quasi insolubile nei solventi organici a temperatura ordinaria; all'ebullizione si scioglie lentamente in alcuni di essi, ma con decomposizione. Si scioglie inalterata nel cloroformio a temperatura inferiore ai 50° e riprecipita per aggiunta di alcool in laminette splendenti che fondono a 105° con profonda decomposizione; però la purificazione con questo metodo riesce soltanto quando si opera con piccole quantità di sostanza.

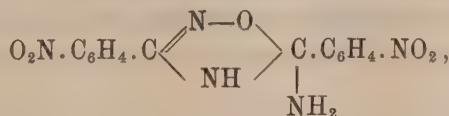
La soluzione eterea primitiva lascia deporre col riposo nuova quantità di perossido, che viene di tanto in tanto separato per filtrazione. Quando non si forma più precipitato, si scaccia l'etere a b. m. e si versa il residuo oleoso in una capsula. Per raffreddamento si forma una massa cristallina, gialla, che viene filtrata alla pompa, lavata sul filtro con alcool e poi cristallizzata frazionatamente dall'alcool bollente.

Le diverse porzioni fondevano alla stessa temperatura ed essendo perciò costituite dalla stessa sostanza furono riunite e ricristallizzate dall'alcool fino a punto di fusione costante.

gr. 0,1772 sost.: 0,3508 gr. CO₂; 0,0478 gr. H₂O. — gr. 0,1599 sost.: 25,2 cm³ N (12°, 742 mm.).

C₁₄H₈O₅N₄: Calcolato C 53,85 H 2,57 N 17,94.
Trovato " 53,99 " 2,94 " 18,26.

Questo corpo fu descritto per la prima volta sotto il nome di *m-nitrobenzenilazossima-m-nitrobenzenile* da I. Stieglitz (¹) che l'ottenne dalla *m-nitrobenzenilidrazossima-amido-m-nitrobenzilidene*,



(¹) B. 22, 3158.

per trattamento con acido solforico concentrato a freddo oppure per brevissimo riscaldamento con acido acetico glaciale ed inoltre per azione del cloruro di m-nitrobenzoile sulla m-nitrobenzenilamidossima. Lo stesso corpo fu in seguito ottenuto da H. Krümmel (¹) per sdoppiamento di bromuro ammonico dal bromidrato della m-nitrobenzenilidrazossima-amido-m-nitrobenzilidene mediante riscaldamento con alcool.

La *di-m-nitrobenzenilazossima* è solubile a caldo in acido acetico glaciale, poco solubile a freddo; si scioglie molto bene in acetone; in alcool è pochissimo solubile a freddo, poco solubile a caldo. Cristallizza dall'alcool bollente in un miscuglio di sfero-cristalli microscopici caratteristici e di laminette incolore di splendore madreperlaceo; questo miscuglio di sferocristalli e laminette ricristallizzato dall'alcool fino a punto di fusione costante fondeva nettamente a 166,5-167,5° e si separava dall'acido acetico glaciale unicamente in aghi lunghi fusibili alla stessa temperatura. Questi caratteri coincidono perfettamente con quelli descritti per la *di-m-nitrobenzenilazossima* da Stieglitz, che trovò il punto di fusione 168°. Il punto di fusione 138° dato da Krümmel è dovuto evidentemente ad un errore di stampa. Bamberger e Scheutz (²) per ossidazione della m-nitrobenzaldossima col reagente di Caro ottennero insieme all'acido m-nitrobenzidrossamico ed all'acido m-nitrobenzoico una sostanza $C_{14}H_8O_5N_4$ che essi considerarono come il m-dinitroderivato della dibenzenilazossima. Però il punto di fusione 147,5-149,5° e le altre proprietà descritte da Bamberger e Scheutz non coincidono con quelle osservate da noi per la *di-m-nitrobenzenilazossima*; al corpo $C_{14}H_8O_5N_4$ ottenuto da Bamberger deve perciò competere una formula di struttura differente.

Il liquido oleoso, da cui si era separata la *di-m-nitrobenzenilazossima* fu sottoposto alla distillazione con vapor d'acqua. Dal residuo semisolido della distillazione si riuscì ad isolare mediante stemperamento con alcool a freddo e successivo trattamento con poco alcool caldo una piccola quantità di sostanza cristallina, che dalla soluzione in molto alcool bollente si separava in forma di sfero-cristalli caratteristici per la *di-m-nitrobenzenilazossima*, dall'acido acetico glaciale invece in aghi lunghi fusibili a 166-167°. Ciò dimostra che nella reazione fra il nitrito di amile e la m-nitrobenzaldossima non si forma che il perossido e la benzenilazossima corrispondente.

Allo scopo di confermare le formule di struttura da noi assegnate ai due prodotti di ossidazione, abbiamo tentato di trasformare il perossido della m-nitrobenzaldossima nella *di-m-nitrobenzenilazossima* analogamente a quanto abbiamo fatto coi derivati dell'aldeide benzoica. La trasformazione riesce perfettamente, se si riscalda per circa un'ora all'ebullizione la soluzione del perossido nel cloroformio. Distillata a b. m. la maggior parte del solvente,

(¹) B. 28, 2231.

(²) B. 34, 2023.

si abbandona il residuo all'evaporazione spontanea ed infine si stempera la massa oleosa, che rimane, con alcool. Si ottiene così una poltiglia di cristalli che furono purificati per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente. La sostanza fondeva a 162-163° ed appariva al microscopio nella forma di sferocristalli caratteristica per la di-m-nitrobenzenilazossima; ricristallizzata dall'acido acetico glaciale, la sostanza si ebbe in lunghi aghi incolori fusibili a 165-166°.

Le ricerche sui prodotti di ossidazione delle aldossime aromatiche e grasse con nitrito di amile saranno continue.

Chimica. — *Sulle condizioni di precipitazione e di soluzione dei solfuri metallici* (¹). Nota di G. BRUNI e M. PADOA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Data la grande importanza pratica che la precipitazione dei solfuri metallici ha soprattutto nella chimica analitica, era naturale che i chimici si occupassero in ogni tempo diffusamente di questo argomento, per quanto nonostante le molte osservazioni singole non si possegga ancora un lavoro veramente sistematico ed esauriente.

Il primo tentativo di considerare questi fenomeni da un punto di vista unico si deve a W. Ostwald, il quale nel 1894 dava nei suoi *Wissenschaftliche Grundlage der analytischen Chemie*, una teoria generale della formazione dei solfuri come di altri simili precipitati in base alla legge dell'azione di massa e all'ipotesi della dissociazione elettrolitica, teoria che è ormai troppo nota perchè abbiamo qui bisogno di riferirla.

Da essa si deduce che l'equilibrio:



od altro simile si sposterà verso destra o verso sinistra, od in altri termini il solfuro verrà precipitato o verrà disiolto, secondochè la concentrazione dell'idrogeno solforato nella soluzione aumenterà o diminuirà.

Come fa osservare Ostwald (l. c., pag. 123) nelle condizioni ordinarie di esperienza, tale concentrazione è pressochè invariabile e cioè è determinata dalla solubilità dell'idrogeno solforato alla pressione atmosferica. Si può prevedere da un lato la possibilità di aumentare questa concentrazione e per conseguenza di precipitare solfuri che nelle condizioni ordinarie non precipitano, aumentando la pressione, ed inversamente di impedire la precipitazione

(¹) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

di altri che ordinariamente si depositano creando un ambiente a pressione diminuita.

Questa possibilità fu pure già preveduta da Ostwald, il quale si esprime a questo riguardo così: « Durch Behandlung mit H_2S unter Druck würde man z. B. Zink aus säuren Lösungen fällen können; umgekehrt würden in einem Raume wo der Schwefelwasserstoff nur einen bestimmten sehr kleinen Druck annehmen könnte, Schwefelblei und Schwefelantimon in Säuren löslich sein »⁽¹⁾.

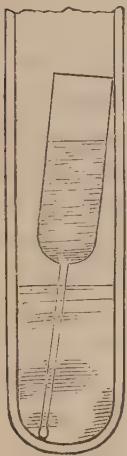
Esperienze a questo proposito non furono però, per quanto a noi consta, mai eseguite. Ci parve quindi non privo di interesse il verificare se la geniale ipotesi di Ostwald corrisponda a realtà e se anche questa fra le conseguenze fatte prevedere dalla teoria della dissociazione elettrolitica si verifichi.

Noi abbiamo anzitutto eseguito alcune esperienze a forte pressione su soluzioni di sali mangànosi, ferrosi, di cobalto, nickel, zinco e cadmio. Pel manganese e pel ferro si usaroni soluzioni concentrate dei loro solfati, e si accertò che anche senza aggiunta di acido esse non precipitavano nemmeno pel passaggio prolungato di acido solfidrico. Pel cobalto e pel nickel si usaroni i cloruri, per lo zinco e pel cadmio i solfati; a queste soluzioni che senza aggiunta di acido precipitano parzialmente o (pel cadmio) totalmente, si aggiungeva a poco a poco acido cloridrico fino ad avere una soluzione che nelle ordinarie condizioni non precipitava più affatto. Questo limite è, come si sa, presto raggiunto pel nickel e pel cobalto; per lo zinco occorre una maggiore aggiunta di acido ed una ancora maggiore per il cadmio.

Queste soluzioni venivano poi introdotte in tubi contenenti idrogeno solforato liquido, i quali venivano poi chiusi alla lampada. A tale scopo si impiegavano tubi di vetro a pareti spesse della lunghezza di circa 60 cm. e del diametro interno di circa 2 cm. (comuni canne da chiudere) chiuse ad una estremità. La parte inferiore di essa si introduceva in un recipiente di Dewar contenente un miscuglio di anidride carbonica solida ed acetone (-83°) ed in essa si faceva arrivare l'idrogeno solforato attraverso ad un sottile tubetto terminato a serpantino. Questo passava per uno dei due fori di un tappo di gomma, mentre l'altro serviva per l'uscita del gas non condensato ed era in comunicazione con un tubo a cloruro di calcio. L'idrogeno solforato fu in alcune esperienze preparato per l'azione dell'acido cloridrico sulla stibina, in altre in un comune apparecchio di Kipp dal solfuro di ferro fuso; veniva lavato con acqua e seccato con cloruro di calcio. La liquefazione riesce assai facilmente ed in meno di mezz'ora si hanno al fondo del tubo circa 10 cmc. del gas liquefatto.

(1) L. c., pag. 123. Che nella versione italiana del dott. Bolis (Milano, Hoepli, pag. 145) si parli di ciò in modo affermativo, come riferimento di esperimenti già fatti, si basa unicamente su di un errore di traduzione.

Nel tubo, tenendolo sempre nel recipiente di Dewar, veniva ora introdotta la soluzione salina. Per ragioni ovvie noi adottammo la semplice disposizione rappresentata dalla figura qui accanto. La soluzione (3 a 4 cmc.) era posta in una piccola provetta al cui fondo era saldata una sottile bacchetta di vetro della lunghezza di 8-10 cm. che serviva da piede. Il tubo, sempre immerso nel miscuglio frigorifero, veniva poi saldato alla lampada e lasciato quindi a sè, affinchè la temperatura salisse lentamente al livello di quella dell'ambiente.



Avendo cura di far condensare tanto acido solfidrico che ne rimanga sempre del liquido al fondo, si può conoscere la pressione che è quella del vapore saturo dell'idrogeno solforato alla temperatura dell'esperienza. Secondo le misure di Regnault (¹) questa è a 10° di 14,34 atmosfere, a 15° di 16,38 atmosfere; le nostre esperienze si svolsero appunto fra queste due temperature. I tubi impiegati resistettero tutti perfettamente salvo uno. A più riprese osservammo la formazione dell'idrato dell'acido solfidrico, già studiato da Wöhler e da De Forcrand (²).

Il risultato ottenuto fu il seguente: tutte le soluzioni sopra indicate diedero un abbondante precipitato del solfuro relativo, colla sola eccezione della soluzione di solfato manganoso. È infatti noto che fra tutti i solfuri di questo gruppo quello manganoso è il più solubile (Ostwald, l. c., pag. 130).

I tubi dopo alcuni giorni venivano introdotti di nuovo nel miscuglio frigorifero e quindi aperti. Si sarebbe potuto aspettare che i solfuri precipitatisi si fossero ridisciolti, all'infuori di quelli di cobalto e di nickel per quali è ben conosciuto come essi una volta formatisi diventano insolubili negli acidi. Questo ridisciogliersi non avvenne invece per nessuno dei solfuri sperimentati; per quello di zinco provammo però che la soluzione avviene per riscaldamento del liquido. Sembra dunque che i solfuri di nickel e di cobalto non siano i soli la cui precipitazione costituisce un fenomeno non reversibile, ma che ciò si verifichi in proporzioni minori anche per gli altri. Sulle cause di questi fenomeni non vogliamo per ora entrare; diciamo però subito che ci sembra assai poco probabile la spiegazione data da coloro che attribuiscono le proprietà dei solfuri di nickel e di cobalto alla formazione di polisolfuri. Esperienze qualitative come le nostre non possono evidentemente risolvere la questione in modo esauriente; noi ci proponiamo di eseguire in breve esperienze di carattere quantitativo. Si può anche sup-

(¹) Landolt-Börnstein, *Physik. Chemische Tabellen*, 2^{te} Aufl., pag. 78.

(²) Dammer, *Handb. d. anorg. Chemie*, I Band, pag. 610; Moissan, *Traité de chimie minérale*, I vol., pag. 342.

porre che a forte pressione i sulfuri formati assumano una struttura che li renda meno facilmente solubili.

Noi abbiamo anche voluto verificare la seconda parte della previsione di Ostwald e cioè la mancata precipitazione di certi sulfuri e il loro sciogliersi una volta formati operando a pressione ridotta. In alcune esperienze preliminari abbiamo osservato assai distintamente che mantenendo nell'ambiente in cui gorgoglia l'idrogeno solforato una pressione assai ridotta, non si ha alcuna precipitazione di sulfuro in una soluzione acida di solfato di cadmio che in condizioni ordinarie precipita abbondantemente. Abbiamo pure trovato che facendo prima avvenire la precipitazione e quindi facendo gorgogliare a lungo attraverso la soluzione una corrente di aria il sulfuro formato si ridiscioglie completamente; per togliere ogni dubbio che ciò fosse dovuto ad ossidazione sostituimmo la corrente d'aria con una d'idrogeno ed ottenemmo lo stesso risultato.

Anche su ciò ci riserviamo di eseguire esperienze quantitative che ci si presentano promettenti di interessanti risultati.

Chimica. — *Nuovo metodo per determinare il carbonio e l'idrogeno nelle sostanze organiche a mezzo dell'incandescenza elettrica.* Nota di ORESTE CARRASCO e GIUSEPPE PLANCHER, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Geologia. — *Sull'Eocene di Chiaromonte-Gulfì in provincia di Siracusa.* Nota del dott. GIUSEPPE CHECCHIA-RISPOLI, presentata dal Corrispondente G. DI-STEFANO.

Or non è molto il dott. E Ragusa ha fatto un importante rinvenimento di calcari nummulitici *in posto* al piede della montagna di Chiaromonte-Gulfì, lungo il corso del torrente Corvo, poco distante dal confine tra la provincia di Catania e quella di Siracusa⁽¹⁾. Abbiamo creduto non privo di un certo interesse l'esame di detti calcari, donati dal Ragusa al prof. Giovanni Di-Stefano, per precisare definitivamente su dati paleontologici l'età della parte inferiore della serie calcarea di Chiaromonte.

I varî frammenti di roccia, che ho avuto in esame, sono costituiti di calcare marnoso, compatto e duro, di color bianco-giallastro, con noduli di

⁽¹⁾ Ragusa E., *Struttura e tettonica dei calcari di Modica.* (Atti Acc. Gioenia di Sc. Nat. in Catania, serie IV, vol. XVI), 1903, Catania.

selce rosso-scura. Il materiale paleontologico, che ho potuto isolare, per quanto non fosse molto abbondante, tuttavia è di una eccellentissima conservazione ed è costituito in massima parte di ottimi esemplari, talora silicizzati, di *Nummulites perforata* d'Orb. e *Numm. lucasana* Defr., oltre ad esemplari di *Numm. Guettardi* d'Arch., *Assilina spira* di Roissy sp., *Ass. subspira* de la Harpe, *Orthophragmina Pratti* Mich. sp., ed *Orth. dispansa* de Sow. sp.

L'abbondanza della *Nummulites perforata* e *lucasana*, che in Sicilia generalmente occupano un livello corrispondente a quello medio dell'Eocene del bacino mediterraneo e la mancanza di altri dati paleontologici caratteristici, ci inducono a considerare la formazione in esame, per riferirci solo alla Sicilia, come contemporanea di quella del monte S. Calogero presso Sciacca, del Balzo del Gatto presso Monreale, dei dintorni di Corleone, della base di monte Pellegrino, di Taormina (conglomerato di ciottoli cristallini), ecc., corrispondente cioè all'Eocene medio, caratterizzato per lo più nell'Isola da calcari a grandi nummuliti ed assiline, i quali calcari rappresentano il piano eocenico più basso che finora si conosca in Sicilia.

Nel territorio siracusano, come è noto, l'Eocene finora veniva indicato con sicurezza solamente in due località, lungo cioè il versante che fiancheggia la strada tra Siracusa ed Augusta e nel lembo nummulitico dei dintorni di Pachino: questa ultima formazione non si deve confondere col calcare ricco di orbitidi del Cretaceo, del quale si sono occupati parecchi autori (¹). Qualche indicazione sull'esistenza di altre formazioni eoceniche nella regione siracusana è ancora basata sull'analogia litologica di esse con quelle eoceniche ben determinate dell'Isola. Però dopo questo rinvenimento e se le ricerche saranno ancora continue, non sarà improbabile che nel siracusano si debbano riferire all'Eocene parte della formazione riportata ora al Miocene, come pure la potente serie calcarea di Valle del Dirillo tra Licodia e Monterosso, compresa tra il Neocomiano a belemniti piatte ed il Miocene e di cui non è ancor definita l'età geologica.

(¹) Gemmellaro G. G., *Sopra varie conchiglie fossili del Cretaceo superiore e nummulitico di Pachino*. (Atti Acc. Gioen. di Sc. Nat. in Catania, serie II, vol. XVI), 1859, Catania; Baldacci L. *Descrizione geologica dell'Isola di Sicilia*, 1886, Roma; Checchia-Rispoli G., *I Crostacei dell'Eocene dei dintorni di Monreale in prov. di Palermo*. Appendice; *Su di una nuova specie di Hepaticus dell'Eocene di Pachino*. (Giorn. Sc. Natur. ed Econ. di Palermo, vol. XXV), 1905.

Fisiologia. — *Ricerche sulla respirazione dei pesci.* Nota ⁽¹⁾ del dott. G. van RYNBERK ⁽²⁾, presentata dal Socio L. LUCIANI.

IL CHIMISMO RESPIRATORIO.

Che i pesci nell'acqua respirano aria, è stato per primo dimostrato sperimentalmente da R. Boyle (1670); che essi viziano l'aria come gli altri animali « cedendovi il flogiston » fu stabilito da Priestley (1777). Sylvestre (1791) dimostrò che alcuni pesci possono vivere nell'acqua bollita, purchè sia loro possibile di respirare aria alla superficie del liquido, chè se s'impedisce, muoiono. H. Davy (1799) aggiunse a queste cognizioni un'altra: che i pesci sottraggano l'ossigeno all'aria contenuto nell'acqua e che non scompongono questa nelle loro branchie. Spallanzani (1803), l'*omnis homo* dello studio dei fenomeni vitali nella fine del secolo XVIII, aggiunse che essi espirano CO₂, e lo dimostrò facendoli respirare nell'acqua di calce, ove si forma per opera dei loro scambi respiratorii, un precipitato di carbonato di calcio. Stabili anche l'esistenza, nei pesci, della respirazione cutanea.

Stabilite in tal modo le condizioni elementari della natura chimica della respirazione, era possibile procedere a ricerche particolari. Aprirono l'era delle ricerche quantitative degli scambi gazosi dei pesci, Provençal e Humboldt (1809). Questi estraevano i gaz dall'acqua della Seine, pura e ne stabilivano il contenuto in O, N e CO₂. Poi sottoponevano alla stessa analisi l'acqua nella quale dei pesci avevano respirato per un certo tempo. I risultati della ricerca furono, che quando si lasciavano dei pesci respirare in una quantità d'acqua limitata finchè erano ridotti in fin di vita, l'O era assorbito in quasi totalità; il CO₂ restituito era sempre in quantità inferiore al volume d'O assorbito nel rapporto seguente: $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}} = 0,80$. In quanto all'N, delle quantità notevoli si solevano trovare sottratte all'acqua. Dalla descrizione del metodo, e dalle cifre assolute date da Provençal e Humboldt apparisce subito che le loro ricerche contenevano due errori: l'uno di questi era inerente ai metodi, a quel tempo poco perfetti, d'estrarrre i gas dell'acqua. L'altro era un errore fisiologico: lasciando gli animali respirare in poca acqua fino al loro punto di morte, si faceva evidentemente uno sperimento non sugli scambi

⁽¹⁾ Una prima Nota comparve nei Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali, vol. XIV, 2^o sem. fasc. 9^o, pag. 448 seduta del 5 novembre 1905.

⁽²⁾ Dall'Istituto di Fisiologia della R. Università di Roma. Lavoro eseguito nella sezione di fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli durante l'estate 1905.

respiratori normali, ma su quelli asfittici. In questo rapporto Morren (1845) poco dopo osservò di quanta importanza per la vita normale dei pesci sia la costanza della quantità d'ossigeno dissolta nell'acqua e dimostrò che brusche variazioni possono portare rapidamente alla morte degli animali. Di questo fattore non tenne conto nemmeno Gréhant (1869) che ripetendo le ricerche di Provençal e Humboldt si servì della pompa a mercurio per l'estrazione dei gaz, valendosi così di metodi fisici perfezionati. Ma anche egli sperimentò su animali in condizioni asfittiche. I risultati da lui ottenuti furono che l'O dell'acqua al termine dell'esperienza era sempre quasi tutto assorbito, mentre trovò una quantità di CO₂ maggiore di quella dell'O assorbito, d'onde $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}} > 1$. Per quel che riguarda l'azoto, Gréhant lo trovò ora assorbito, ora esalato in minime quantità. Un altro autore, anch'esso Francese (¹), Quinquaud (1873), si è principalmente occupato delle vicende dell'ossigeno nella respirazione dei pesci. Egli ha trovato che la quantità d'O assorbita dai pesci da una quantità fissa d'acqua, è proporzionale all'unità di tempo; che la resistenza all'astissia è maggiore nei pesci adulti che nei neonati. Confermò che la respirazione cutanea dei pesci esiste, ma vide che è poco rilevante.

Jolyet et Regnard nel 1877 ripresero le ricerche di Provençal e Humboldt, e cercando d'evitare l'errore fisiologico nel quale erano caduti questi e Gréhant, idearono un apparecchio ingegnoso per effettuarvi le ricerche sugli scambi respiratori degli animali acquatici. Ma essi esagerarono forse nel senso opposto, chè studiando di mantenere durante gli sperimenti condizioni d'ambiente normali, facevano circolare dell'aria nell'acqua ove si trovavano gli animali esaminati. In tal modo creavano, secondo ogni apparenza, un ambiente iperossigenato in confronto a quello abituale. E giusto riconoscere però che, in quanto ai metodi fisici, eudiometrici, da essi seguiti, si valsero della tecnica più perfezionata della loro epoca. In conclusione, i risultati più importanti cui giunsero Jolyet e Regnard sono i seguenti: L'attività respiratoria dei pesci è piuttosto esigua e la capacità respiratoria del loro sangue poco rilevante. L'anidride carbonica esalata non supera mai in ossigeno, l'ossigeno assorbito: $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}} < 1$. La temperatura ha grande influenza sugli scambi respiratori: aumentando gradualmente la temperatura dell'ambiente da 2° a 30°, le quantità d'ossigeno assorbite nel medesimo tempo, crescono da 1 a 10. In quanto all'azoto ha luogo ora un riassorbimento, ora una esalazione.

Dopo Jolyet e Regnard poche ricerche estese sono state eseguite. Couvreur e Bataillon (1889) intrapresero a studiare le condizioni fisiche della

(¹) Gli autori tedeschi, in questo periodo: Ermann (1808), Bischof (1818), Baumert (1853) si sono quasi esclusivamente occupati degli scambi respiratori intestinali del *Cobitis fossilis*, sui quali non posso qui dilungarmi.

respirazione acquatica, specialmente in riguardo alla pressione. Negli scompartimenti d'un dializzatore ponevano da un lato acqua, dall'altro sangue e trovarono che gli scambi gazosi tra i due liquidi sono favoriti da un aumento di pressione, cui avevano ideato sottoporre l'apparecchio.

Duncan e Hoppe Seyler (1893) studiarono di quanto si può diminuire la procentuale d'ossigeno disciolto nell'acqua, senza che si manifestino disturbi notevoli nella respirazione e nelle condizioni generali dei pesci. A questo punto è opportuno notare che essi, come quasi tutti gli autori precedenti, lavorarono sui pesci ossei, per i quali certo non è del tutto valida l'osservazione di Bethe, fatta sui pescicani, i quali possono restare per quasi un ora tranquilli nell'acqua priva d'aria. Su questa questione tornerò poi nella parte sperimentale della presente comunicazione. Qui mi limito a riferire che Duncan e Hoppe Seyler trovarono che, dei pesci usati, esemplari di *Tinca vulgaris*, si trovarono bene in parecchi esperimenti, protratti per un tempo variante da 5-20 ore, in un'acqua contenente in media 3-4 cmc. d'ossigeno, mentre la quantità normale contenuta nell'acqua alla temperatura dello sperimento (10°-13° C) è di circa 7 cmc. Le trote invece si mostraron forteamente dispnoiche in acqua contenente a 7,5° in media 0,8-1,7 cmc. d'ossigeno (quantità normale 8,09 cmc.). Gli sperimenti durarono rispettivamente 1,5, 2, 2 $\frac{1}{4}$ ed 1 $\frac{1}{2}$ ora. — Finalmente le tinche, tenute per molte ore (14 $\frac{1}{2}$, 19, 11 $\frac{3}{4}$, 20, 4, 14) in acqua contenente in media 0-0,7 cmc. d'ossigeno, a temperatura variabile da 5,8° a 13°, mostraron dipnea fortissima : respiravano rapidissimamente col muso alla superficie, ed al termine di due sperimenti giacevano come morti sur un fianco. — Da questi sperimenti appare da una parte, che la mancanza d'ossigeno determina certamente dispnea nei pesci ossei, e dall'altra che però tra essi alcuni, come le tinche, resistono per lungo tempo in acqua contenente un minimo d'ossigeno.

Vernon (1895) determinò l'attività respiratoria di molti invertebrati marini ed anche d'alcuni pesci, calcolando i decimi di milligrammo d'ossigeno assorbiti rispettivamente per chilogramma d'animale in un'ora, alla temperatura di 16° C. Trovò valori assai diversi per le varie specie d'animali sperimentati. Ponendo come 1 l'attività respiratoria della Salpa, quella dell'*Amphioxus* = 18 e quella dei pesci teleostei = 48 (*Heliases chromis*) e 60 (*Serranus scriba*). Inoltre Vernon determinò l'incremento subito dall'attività respiratoria quando la temperatura s'innalza da 10° C a 24° C. Questo incremento trovò essere relativamente piccolo nei pesci, più grande invece negli animali pelagici trasparenti (*Beroe*, *Cestum Veneris*, *Medusa*, *Salpa* ecc.).

Rimangono da ricordarsi le brevi comunicazioni di altri due autori francesi. Dissard (1894) presentò alla Société de Biologie, un suo apparecchio per determinare gli scambi gazosi degli animali aquatici e che nelle intenzioni dell'autore dovrebbe eliminare i difetti di metodo lamentati per le ricerche di Provençal e Humboldt e per quelle di Jolyet e Regnard. L'apparecchio

consta d'un cilindro pieno d'acqua avente due rubinetti ed un tubo contenente uno stantuffo. Aprendo alternativamente i rubinetti e facendo agire lo stantuffo ora nell'uno ora nell'altro senso, questa disposizione permette d'introdurre e far uscire dal recipiente, delle quantità d'acqua esattamente misurabili.

Pieri (1896) sperimentando coll'*Ammodytes tobianus* ha visto che questo pesce, posto in una quantità d'acqua limitata, esaurisce tutto l'ossigeno contenutovi al principio, se l'acqua era poco aerata; invece non lo consuma tutto, se l'acqua era ricca d'ossigeno. Osservò poi che esiste notevole resistenza all'asfissia, la quale non sopravviene mai istantaneamente. Inoltre stabilisce che l'*Ammodytes* resiste a forti quantità di CO₂ nell'acqua. Pieri ne conclude che per l'animale, la permanenza in una quantità d'acqua esigua è letale, non per l'eccesso d'anidride carbonica, ma per la mancanza d'ossigeno.

Knauth (1898) dimostrò che un'altra causa d'errore nelle ricerche sulla respirazione dei pesci è data dalle feci e dai residui alimentari lasciati negli apparecchi ove si eseguiscono gli sperimenti, i processi putrefattivi di quelle sostanze assorbono notevoli quantità d'O e producono CO₂, venendo a falsare così i risultati delle analisi degli scambi respiratorii. K. perciò consiglia di far digiunare gli animali alcuni giorni prima dello sperimento.

Zuntz (1901) presentò alla Società Berlinese di Fisiologia un suo nuovo e complicatissimo apparecchio per studiare gli scambi gazosi degli animali acquatici. Come risultati preliminari di ricerche eseguite sui ciprini egli comunicò che l'intensità degli scambi respiratorii cresce col crescere della temperatura, come già dimostrarono Jolyet e Regnard, e colla presa degli alimenti durante il periodo digestivo. L'accrescimento è massimo coi cibi protieici. L'intensità respiratoria è proporzionale non al peso, ma alla superficie del corpo: è dunque relativamente maggiore nei pesci piccoli che nei grandi.

Ho esaurito la rapida analisi dei contributi che formano le conoscenze attuali sulla respirazione dei pesci. In una terza Nota riferirò delle mie ricerche personali.

BIBLIOGRAFIA SUL CHIMISMO RESPIRATORIO DEI PESCI.

1. 1670. R. Boyle, *New pneumatical experiments about respiration*. Philosophical Transactions, 1670, pp. 2011, 2035.
2. 1791. Sylvestre, *Mémoire sur la respiration des Poissons*. Bulletin de la Société philomatique à Paris, T. I, pag. 17.
3. 1799. H. Davy, *Contribution in physical and medical Knowledge by heddoes*. 1799.
4. 1803. Spallanzani, *Memorie sulla respirazione*. Op. post., Milano, 1803.
5. 1809. Provençal et Humboldt, *Recherches sur la respiration des poissons*. Mémoires de physique et de chimie de la Société d'Arcueil, 1809.
6. 1845. Morren, *Sur les variations d'oxygène dissous dans l'eau, considérées comme pouvant amener rapidement la mort des poissons*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. XXI, 1^{er} sem., 1845, n.^o 4. Séance du Lundi 27 Janv., pp. 252-254.

7. 1869. N. Gréhant, *Recherches physiologiques sur la respiration des poissons*. Bibliothèque de l'École des hautes études. Section des Sciences Naturelles, 1869, pp. 299-310.
8. 1873. Quinquaud, *Expériences relatives à la respiration des poissons*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. XXVI, 1^{er} sem. 1873, n. 16, Séance du Lundi 5 Mai, pp. 1041-1145.
9. 1876. F. Jolyet et G. Regnard, *Sur une nouvelle méthode pour l'étude des animaux aquatiques*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. 82, 1^{er} sem. 1876, n.^o 18, séance du Lundi 1 Mai, pp. 1060-1063.
10. 1877. F. Jolyet et P. Regnard. *Recherches sur la respiration des animaux aquatiques*. Archives de physiologie normale et pathologique (Brown Séquard, Charcot, Vulpian), 2^e série, T. 4, Année 9, 1877 : I, pp. 42-62; II, pp. 584-633.
11. 1886. N. Gréhant, *Nouvel appareil pour l'étude de la respiration des animaux et des végétaux aquatiques*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris. 8^{me} série T. I. (XXXVIII), Année 1886, séance du 7 Août, pp. 421-424.
12. 1889. E. Couvreur et E. Bataillon, *Conditions physiques de la respiration aquatique*. Comptes rendus hebdomadaires des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris. 9^{me} série, T. I (T. 41), Année 1889, Séance du 26 Oct., pp. 607-608.
13. 1893. C. Duncan und J. Hoppe-Seyler, *Beiträge zur Kenntniss der Respiration der Fische*. Zeitschrift für physiologische chemie (Hoppe-Seyler), Bd. XVII, 1893, h. 2-3 S. 165-182.
14. 1894. A. Dissard, *Nouvel appareil destiné à mesurer les échanges respiratoires dans l'habitat aquatique*. Comptes rendus des Séances et Mémoires de la Société de Biologie à Paris, Série 10, T. I (T. XLVI), Année 1894, Séance du 21 Avril, pp. 316-317.
15. 1895. H. M. Vernon, *The respiratory Exchange of the lower Marine Invertebrates*. Journal of Physiology (Foster e Langley), vol. XIX, 1895-96, n.^o 1-2, 30 Dec. 1895, pp. 18-70.
16. 1896. J. B. Pieri, *Recherches physiologiques sur la respiration des poissons (Ammodytes Tobianus)*. Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences à Paris, T. 122, 1^{er} sem. 1896, n.^o 5, Séance du Lundi 3 Février, pp. 252-254.
17. 1898. K. Knauth, *Zur Kenntniss des Stoffwechsels der Fische*. Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere. (Pflüger) Bd. 73, h. 10, S. 490-501.
18. 1901. N. Zuntz, *Ein Respirationsapparat für Wassertiere*. Verhandlungen der Berliner physiologischen Gesellschaft. XIII Sitzung am 24 Mai 1901, (in: Archiv für Anatomie und Physiologie (His e Braune). Phys. Abt. Jahrgang 1901, S. 543-551.

Parassitologia. — *Un nuovo interessantissimo caso di germinogonia (poliembrionia specifica) in un Imenottero parassita endofago con particolare destino dei globuli polari e dimorfismo larvale. Nota di FILIPPO SILVESTRI, presentata dal Socio B. GRASSI.*

Fra gli studii sulla biologia degli Imenotteri parassiti, che ho da tempo intrapresi, ho potuto ormai condurne a termine uno su quella del *Litomastix truncatellus* Dalm. (*Encyrtidae*), e siccome nello sviluppo di questa specie ho trovato processi affatto peculiari, che a me sembrano di grandissimo in-

teresse non solo per la biologia speciale degli Imenotteri parassiti, ma anche per la biologia generale, credo opportuno esporre qui in forma succinta e preliminare ciò che io ho osservato e che tra breve sarà esposto con maggior larghezza e corredo di illustrazioni in altro periodico.

Uovo ovarico a completo sviluppo.

L'uovo ovarico a completo sviluppo ha la forma di fiasco e misura di regola μ . 150 nel diametro maggiore e μ . 40 nel minore. L'ooplasma è quasi omogeneamente e finamente granuloso ed è circondato da una sottilissima membrana vitellina e da un molto sottile chorion, che all'apice del collo presenta un micropilo. La vescicola germinativa ha perduto la membrana e degli elementi costituenti il suo contenuto la cromatina ed il nucleolo si separano del tutto fra di loro, disponendosi la prima sotto forma di una piccola massa a contorno rettangolare di μ 4 \times 2 e solcata nel mezzo, nel collo dell'uovo, ed il secondo sferico, di μ 7 di diametro, nel terzo posteriore della parte allargata. In questo Imenottero si ha cioè una condizione di cose rispetto alla separazione fra di loro della cromatina e del nucleolo identica a quella notata dagli Autori per i Myzostomi, alcune Meduse, Hirudinei, Molluschi, ecc.

Deposizione dell'uovo.

L'uovo viene deposto dal *Litomastix truncatellus* da me studiato nell'uovo della *Plusia gamma* allo stadio sopra descritto di ovocite di 1° ordine e può essere fecondato o partenogenetico e non solo nel caso, in cui la ♀ non si sia accoppiata col ♂, ma anche quando essa ha il ricettacolo seminale già riempito di sperma. Pertanto è necessario trattare separatamente dello sviluppo delle uova partenogenetiche e feconde.

Maturazione dell'uovo.

Uova partenogenetiche. — Il nucleolo dell'uovo durante il processo di maturazione dell'uovo stesso conserva la sua forma e posizione nella parte posteriore dell'uovo, perciò di esso per tale periodo di sviluppo dopo questa osservazione non ho altro da notare.

Pochi minuti dopo la deposizione la cromatina del nucleo, che era disposta in una piccola massa a contorno rettangolare con un evidente solco mediano, si scinde nei suoi cromosomi e a circa 15 minuti dalla deposizione forma il primo fuso di maturazione, che si presenta tronco alle due estremità.

A divisione completa del nucleo dell'ovocite di 1° ordine, si ha un globulo polare più o meno avvicinato alla periferia della parte anteriore dell'uovo ed il nucleo dell'ovocite di 2° ordine poco da esso discosto.

Primo globulo polare e nucleo dell'ovocite di 2° ordine passano subito ciascuno ad altro stadio di divisione, così dal primo globulo polare si hanno due nuclei primo e terzo polari, dall'ovocite di 2° ordine il 2° globulo polare ed il pronucleo femminile. A causa della piccolezza degli elementi, non mi è stato possibile fino ad ora contare con sicurezza i cromosomi e stabilire se in questa specie esiste un raddoppiamento di essi nella prima divisione dalla quale deriva il 1° globulo polare ed il nucleo dell'ovocite di 2° ordine.

I tre nuclei polari restano nella parte anteriore dell'uovo poco discosti fra di loro, mentre il pronucleo femminile procede posteriormente verso il nucleolo e nelle vicinanze di questo si ricostituisce in nucleo completo sferico con membrana e reticolo cromatico.

Uova fecondate. — In queste uova il processo di maturazione è identico a quello delle uova partenogenetiche.

Fecondazione.

Lo spermatozoo penetrato nell'uovo si dirige posteriormente verso il nucleolo e dopo la consueta rotazione nelle vicinanze di questo, si decompone in pronucleo maschile sferico con membrana e reticolo cromatico identicamente al pronucleo femminile.

Ambedue i pronuclei si avvicinano, si toccano e si fondono formando così il primo nucleo di segmentazione.

Segmentazione dell'uovo.

Da questo stadio lo sviluppo dell'uovo partenogenetico e di quello fecondato è identico, perciò quanto espongo in appresso si riferisce all'uno e all'altro.

Il primo nucleo di segmentazione sia derivato dal pronucleo femminile, o dall'unione di questo con quello maschile si trova sempre nella parte posteriore dell'uovo e a circa un'ora dalla deposizione dell'uovo si trova allo stadio di profasi. Il primo fuso di segmentazione ha estremi acuti quindi fornito di centrosoma, quantunque non sia stato da me fino ad ora osservato con i mezzi di fissazione e colorazione usati, ed è disposto con l'asse maggiore normale all'asse longitudinale dell'uovo. Con la prima divisione di segmentazione, il cui solco coincide con l'asse longitudinale dell'uovo si ottengono due cellule, nella parte posteriore dell'uovo, cellule dapprima divise solo dal solco longitudinale, ma ben presto anche da un solco che le limita dall'ooplasma della parte anteriore dell'uovo, nel quale si trovano

i tre nuclei polari, così che l'uovo resta diviso quasi in tre parti uguali: due posteriori contenenti le prime due cellule di segmentazione ed una anteriore con i tre nuclei polari, che durante tale periodo dello sviluppo si sono fra di loro avvicinati e poi confusi insieme a formare un'unica massa di cromatina, un nucleo senza membrana e con i cromosomi condensati.

Abbiamo perciò in questo stadio diviso l'uovo in una porzione contenente un nucleo derivato dalla fusione dei due nuclei del 1° globulo polare e del nucleo del 2° globulo polare, ed una con le due cellule di segmentazione; chiamerò d'ora innanzi la prima regione polare e la seconda regione embrionale.

Sviluppo della regione embrionale. — Dalle prime due cellule di segmentazione sempre per mitosi tipiche e segmentazione uguale si ottengono 4, 8, 16, 32 etc. cellule, però debbo osservare che dopo la seconda mitosi di divisione con la quale si sono ottenute 4 cellule embrionali, la divisione di queste non avviene più contemporaneamente, poichè prima quella delle 4 cellule alle quali è passato intero il nucleolo dell'uovo e poi quelle, che derivano da tale cellula restano nello sviluppo in ritardo rispetto alle altre. Queste pure dopo lo stadio di 16 cellule non si dividono contemporaneamente fra di loro. Si giunge così circa alla 18^a ora dalla deposizione, in cui la regione embrionale risulta formata di oltre 160 cellule disposte in 2-3 piani, potendosi contare anche 74 cellule in un sol piano.

Sviluppo della regione polare. — Durante il periodo di sviluppo in cui si completa la 2^a divisione di segmentazione e si hanno 4 cellule embrionali, la massa cromatica polare si costituisce in nucleo completo con membrana e reticolo distintissimi e passa in profasi, metafasi etc. contemporaneamente alle tre cellule embrionali, che sono sprovviste di nucleolo. L'ooplasma polare resta indiviso anche a divisione completa dei nuclei e tale rimane anche in seguito. Così allo stadio di 8 cellule embrionali corrisponde quello con due nuclei polari, a quello con 14 cellule embrionali, non essendosi ancora compiuta la divisione di quelle alle quali passò la sostanza nucleolare, il polare con 4 nuclei. Però in seguito la divisione dei nuclei polari avviene più rapidamente di quella delle cellule embrionali e verso la 14^a ora dalla deposizione dell'uovo l'ooplasma polare è ripieno di nuclei.

A partire dallo stadio con 16 cellule embrionali, l'ooplasma polare si avanza lateralmente intorno a tutta la regione embrionale fino a circondarla completamente in guisa di fascia, che presenta un ispessimento corrispondente all'apice anteriore della regione polare stessa.

Nucleolo dell'uovo. — Questo passa interamente conservando la propria forma e struttura alla 2^a cellula di segmentazione e da questa alla quarta. In tale stadio perde la forma sferica per espandersi ed addossarsi al nucleo diventando reniforme dapprima, poi quasi anulare. Con la divisione della 4^a cellula, che lo contiene, passa per metà a ciascuna delle cellule figlie

spandendosi per tutto il protoplasma sotto forma di grossi granuli e così di seguito. Ho potuto rilevare la sua presenza fino allo stadio di 16 cellule embrionali per la maggiore colorabilità, che presenta il protoplasma delle 4 cellule, che l'hanno ereditato.

Sviluppo della regione embrionale dalla 15^a ora alla 40^a.

Dopo la 15^a ora dalla deposizione continuando la moltiplicazione delle cellule embrionali si comincia a constatare verso la regione polare dell'uovo un accrescimento particolare di esse, con presenza di cellule un poco maggiori di quelle, che si trovano nella parte posteriore della regione embrionale. Col moltiplicarsi delle cellule presso la regione polare la massa embrionale cresce nel diametro maggiore, che è il longitudinale e vengono a distinguersi nella regione embrionale a poco a poco fino ad essere separate fra di loro per mezzo di un evidente solco due parti: una anteriore addossata alla regione polare ed una posteriore, la prima di esse formata di cellule di due sorta per grandezza e diversa tingibilità con le varie sostanze coloranti, denomo parte germinigena e la seconda costituita di cellule fra di loro quasi uguali, parte monembrionale. Queste due parti sempre per moltiplicazione indiretta delle cellule, che le compongono, continuano a crescere l'una in senso opposto all'altra, mentre va riducendosi la zona di contatto fra di loro quasi strozzata dalla membrana, che circonda ambedue le parti e che è derivata dalla regione polare dell'uovo.

A questo stadio la parte germinigena oltre alla membrana nucleata che la circonda e che è comune alla parte monembrionale, è costituita di piccole cellule a protoplasma molto granuloso e fortemente tingibile in modo vario distribuite e da cellule un poco maggiori di quelle, a protoplasma meno tingibile, situate pure in modo vario tra le cellule piccole. La parte monembrionale è ancora costituita da cellule fra di loro pressochè uguali.

Avanzando lo sviluppo, la parte germinigena cresce più rapidamente della monembrionale e ora soltanto nel senso longitudinale ora invece anche nel modo più vario in altre direzioni in modo da apparire o come una massa più o meno cilindrica o diversamente bernoceulata attaccata alla parte monembrionale che ha dimensioni minori e che si conserva di forma ellittica o sferica. La parte germinigena a tale stadio si separa del tutto dalla monembrionale e crescendo rapidamente di numero le cellule, che la compongono, comincia a presentare strozzamenti fra di loro più o meno avvicinati, che accentuandosi finiscono per dividerla in tante parti secondarie le quali verso la 40^a ora dalla deposizione possono raggiungere il numero di circa venti. Tali parti minori secondarie non si allontanano fra di loro, ma restano in parte a contatto in parte separate da cellule adipose dell'embrione ospitatore, formando così un insieme di parti germinigene secondarie, fra di loro

alquanto diverse per dimensioni e per struttura, distinguibili in due sorta, le une che chiamerò masse monembrionali secondarie, poche in numero, costituite di una membrana di rivestimento nucleata e di cellule tutte a protoplasma granuloso e molto tingibile, le altre che sono la maggior parte delle masse germinigene secondarie formate di una membrana di rivestimento nucleata, di una o poche cellule centrali a protoplasma poco tingibile e da uno strato di cellule circondanti le centrali e di queste più piccole e a protoplasma granuloso molto tingibile; le prime si trasformeranno direttamente in embrioni di larve asessuate, le altre invece daranno origine ancora ad altre masse germinigene. Mentre la parte germinigena della massa embrionale si accresce e si divide in masse germinigene secondarie, la parte monembrionale continua pure il suo accrescimento e dà direttamente origine ad un embrione di larva asessuata.

Sviluppo del *Litomastix* nel corpo della larva ospite.

L'uovo viene dal *Litomastix* deposto nell'uovo di *Plusia* a qualsiasi stadio di sviluppo quest'ultimo si trovi; perciò, siccome lo sviluppo della *Plusia gamma* stessa nell'uovo avviene di estate nello spazio di circa 70 ore, quando la larva di *Plusia* sguscia dall'uovo, il suo parassita può trovarsi ad uno stadio di sviluppo un poco più avanzato di quello sopra descritto, ma per lo più a tale stadio e nelle regioni più svariate del corpo.

Nella larva neonata fino a quella di circa 4 giorni dalla nascita le masse germinigene secondarie propriamente dette continuano ad aumentare di numero di mano in mano che i loro elementi si moltiplicano e le masse monembrionali procedono innanzi nella formazione ciascuna di un embrione di larva asessuata, mentre la parte monembrionale primitiva già al 4° giorno della deposizione dell'uovo ha formato una larva asessuata con tutti i suoi organi ben distinti, ma ancora chiusa negli involucri embrionali.

Tutto il complesso delle masse germinigene secondarie propriamente dette e monembrionali si trova in mezzo a tessuto adiposo della larva ospitatrice e vi resta fino a tanto che accresciutosi di molto, il tessuto adiposo della larva della regione, in cui esso trovasi, non può più contenerlo. A tale periodo di sviluppo, che accade verso il 4° o 5° giorno di vita della larva ospitatrice, il complesso delle masse germinigene si vede sfasciarsi e le varie masse di grandezza variabile divenire libere l'una dall'altra nella cavità del corpo. Ivi si spargono col plasma sanguigno nelle più svariate regioni del corpo e si addossano al tessuto adiposo specie presso i principali rami tracheali e col crescere del tessuto adiposo stesso vengono da esse circondate, mentre continuano la maggior parte di esse a moltiplicarsi nei loro elementi e formare germi simili in numero, che non si può facilmente stabilire, ma che per molti sembra non essere maggiore di 2 a 4. Nel 7° od 8° giorno

della vita della larva ospitatrice cessa la moltiplicazione dei germi, che invece cominciano a svilupparsi ciascuno per formare un embrione, da cui avrà origine una larva sessuata.

Della organogenesi della larva asessuata e di quella sessuata parlerò nella Memoria in esteso; qui voglio soltanto notare che la larva asessuata è stata così da me chiamata perchè non presenta accenni di organi genitali e che gli embrioni di ambedue dette larve, come esse stesse finchè non diventano libere, sono circondati da due involucri, dei quali l'esterno deriva dalla membrana nucleata che circondava tutta la parte germinigena e perciò dall'ooplasma polare e l'interno dallo strato periferico delle cellule di ciascun germe.

Le larve asessuate diventano libere soltanto nell'ultimo periodo della loro vita, cioè quando la larva parassitizzata si tesse il bozzolo verso il 15° giorno dalla sua nascita ed esse completamente sviluppate entrano in azione come individui assalitori e dilaniatori degli organi della larva ospitatrice. Le larve sessuali pure diventano libere contemporaneamente alle larve asessuate ma per ben altro fine, cioè per ingerire tutta la sostanza che costituiva le parti molli del corpo della larva parassitizzata e prepararsi poi ciascuna in una specie di pupario a trasformarsi in adulto.

Struttura e funzione della larva asessuata.

La larva asessuata completamente sviluppata misura in lunghezza millimetri 1,40-1,80 e in larghezza millimetri 0,12-0,14. È di forma cilindrica per la maggior parte del corpo, che è assottigliato, conico soltanto posteriormente. Tutto il suo corpo è rivestito di cuticola sottile ma resistente, provvisto di robusta muscolatura, che gli permette eseguire vivaci movimenti serpentiniformi. Il capo ha una piccola apertura boccale entro cui sono due forti mandibole foggiate ad uncino. L'intestino termina nella parte posteriore del corpo poco innanzi l'estremità del corpo stesso. L'intestino posteriore non comunica con il medio ed è s fornito di tubi malpighiani. Alla base delle mandibole sboccano due ghiandole cefaliche (od anteriori) che si estendono posteriormente fino all'8° segmento del corpo. Questa larva è sprovvista di organi genitali, di sistema circolatorio e respiratorio. Il tessuto adiposo è rappresentato da cellule raggruppate specialmente verso la parte posteriore del corpo. Questa larva è destinata, come credo ed ho sopra detto, ad assalire e dilaniare gli organi interni della larva parassitizzata, facilitare cioè il disfacimento di tali organi che saranno usufruiti dalle larve sessuali.

Io non ho potuto ancora osservare sezioni di larve parassitizzate in cui appaia evidente quanto affermo, ma essendo certo che tali larve non si trasformano e che vanno tutte distrutte, la spiegazione più naturale mi sembra quella che io ho messo innanzi. Per me insomma nel maraviglioso sviluppo

di questo Imenottero parassita endofago, insieme al grande perfezionamento rispetto al parassitismo della specie raggiunto con la formazione di un migliaio di individui da un solo uovo, si è ottenuto anche un dimorfismo larvale paragonabile al polimorfismo degli animali sociali.

Larva sessuata.

Questa larva non differisce per la sua struttura da quelle di altri Imenotteri parassiti. Quando la larva ospitatrice comincia a tessere il bozzolo, essa misura in lunghezza millimetri 1,60-1,80 ed in larghezza millim. 0,40. È rivestita da una sottile cuticola, fornita di apparecchio respiratorio, circolatorio, genitale, intestino, con due tubi malpighiani. Apparato boccale provvisto di due mandibole leggermente curve, un poco più corte e robuste che quelle della larva asessuata, e fra di loro più distanti che quelle.

Numero delle larve sessuate ed asessuate in una larva di *Plusia*.

In una larva di *Plusia* essendo possibile lo sviluppo di un uovo di *Litomastix* come quello di alcune uova (di quante non è ancora accertato), e siccome ciascun uovo dà origine ad un certo numero delle une e delle altre, così il loro numero varia in ragione diretta del numero delle uova di *Litomastix* deposte nell'uovo di *Plusia*.

Il numero delle larve sessuate corrisponde a quello degli adulti, che contati risultarono per varie larve di 1320, 1370, 1508, 1656, 1780, 2000, 2320, ma in media si può ritenere di 1000 a 2000. Le larve sessuate sono state da me contate in due larve: in una parassitizzata una sola volta ne riscontrai un centinaio; in un'altra, in cui le larve sessuate erano circa 1700, ne contai 220.

Da una larva parassitizzata una sola volta io ebbi 972 adulti e da altre tre 1053, 1068, 1121. Qualunque sia il numero delle larve di *Litomastix* contenute in una larva di *Plusia*, quelle non solo riempiono lo spazio lasciato vuoto dagli organi di *Plusia* da esse distrutti, ma distendono la cuticola larvale completamente nell'incrisalidare, dando aspetti svariatisimi nella forma all'involucro chitosano, che già apparteneva alla larva di *Plusia*.

Determinazione del sesso nel *Litomastix*.

Gli individui di *Litomastix*, che si sviluppano in una stessa larva appartengono per lo più tutti ad un sesso, ma in alcuni casi parte di essi sono di sesso maschile e parte di sesso femminile. Su 45 larve parassitizzate, 7 contenevano soltanto femmine, 35 soltanto maschi e 3 maschi e femmine.

Ho fatto degli esperimenti per verificare da quale fattore dipende in questo Imenottero la determinazione del sesso, ed ho potuto rilevare che da uova partenogenetiche si ottengono soltanto maschi; perciò la fecondazione è quella che determina il sesso femminile. Come si è visto nel paragrafo sulla maturazione, tanto le uova partenogenetiche che quelle fecondate emettono due globuli polari, in ambedue il primo si divide in due, e i tre nuclei così ottenuti si riuniscono insieme a formarne uno solo, che dà origine ai nuclei polari. In questo caso resta pertanto accertato che il pronucleo femminile da solo è capace di dare origine a individui di sesso maschile, e che esso coniugato col pronucleo maschile produce soltanto femmine.

Parassitologia. — *Due nuovi Flagellati parassiti.* Nota preliminare della dott. ANNA FOÀ, presentata dal Socio B. GRASSI.

Continuando lo studio dei Protozoi parassiti dei termitidi, di cui da tempo insieme col prof. Grassi mi occupo, ho esaminato alcuni termitidi, dei quali ancora non ho potuto determinare la specie, provenienti da Iquique (Chile), d'onde ci furono gentilmente inviati dal prof. De-Vescovi.

L'intestino posteriore di questi insetti conteneva una quantità enorme di Flagellati, molto diversi da quelli che vivono nei termitidi nostrali. Per i singolari caratteri che presentano, credo opportuno farne fin d'ora una descrizione succinta, riserbandomi di aggiungere ulteriori particolari in un lavoro più esteso.

Nei Flagellati contenuti nei termitidi di Iquique, da me osservati, si distinguono subito due forme, appartenenti a due diverse famiglie.

Gli individui della prima forma sono presso a poco ovali, con un polo più appuntito, l'altro più arrotondato, a volte però appaiono anche tondegianti, oppure presentano invece dell'estremità più arrotondata, un'estremità allungata a guisa di coda. Le loro dimensioni sono relativamente considerevoli; in media la lunghezza è di $80\ \mu$ la larghezza massima corrispondente è di $50\ \mu$, ma queste misure possono molto variare. Ve ne sono alcuni lunghi più di $90\ \mu$, ed altri solo 40; la larghezza varia in proporzione.

Esaminati a fresco, in cloruro di sodio, se il materiale è stato convenientemente diluito, si vedono attraversare piuttosto rapidamente il campo del microscopio, e così si determina che l'estremità anteriore è costituita dal polo più acuto, il quale è rivestito da molti flagelli.

La superficie ricoperta dai flagelli costituisce come una sorta di calotta di dimensioni variabili, ma sempre più piccola della metà della superficie totale. Il resto del corpo dell'animale è nudo, però molto frequentemente vi si attaccano una quantità di microrganismi filiformi, che ritengo spirilli parassiti, simili a quelli che vivono nei termitidi nostrali.

Nell'animale vivente non si distingue nucleo; nell'interno del corpo si vedono i pezzetti di legno ingeriti, e a volte s'intravede un asse longitudinale.

Nei preparati fissati e coloriti appare invece una struttura complicata e mirabile, assai difficile ad interpretarsi, ma molto chiaramente visibile.

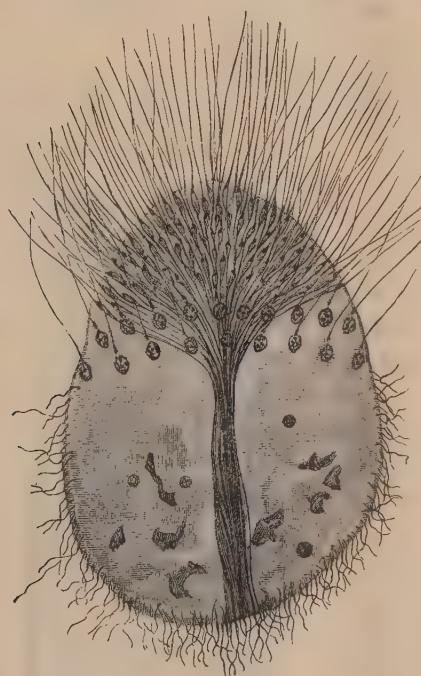


FIG. 1. — *Calonympha Grassii*.

Il Flagellato può considerarsi diviso trasversalmente in tre zone, che possono denominarsi: 1. zona dei granuli e dei flagelli; 2. zona dei nuclei, dei granuli e dei flagelli; 3. zona dell'alimento (fig. 1).

La zona dei granuli e dei flagelli comprende tutto il polo acuto. In essa si vedono moltissimi granuli i quali si colorano coll'ematossina ferrica e coll'emallume; questi granuli sono situati ad una piccola distanza dalla superficie. Ognuno di essi viene a trovarsi contenuto nella parte superiore di una piccola ampolla, o calice, di protoplasma ispessito. Lungo ogni ampolla scorre un sottilissimo filamento, che si prolunga al di sotto di essa, nell'interno del Protococco (v. fig. 2). Tutti i filamenti, provenienti dalle varie ampolle si riuniscono lungo la parte assile del Flagellato, e formano una sorta di fascetto che, come si è detto, si poteva intravedere anche nell'animale vivente. Il fascetto dei filamenti termina di solito all'estremità posteriore del

corpo del Protozoo, ma a volte si presenta variamente incurvato. Nella parte superiore da ogni granulo si diparte un flagello che sporge libero fuori della superficie del corpo. Credo che il filamento ed il flagello formino un tutto continuo.

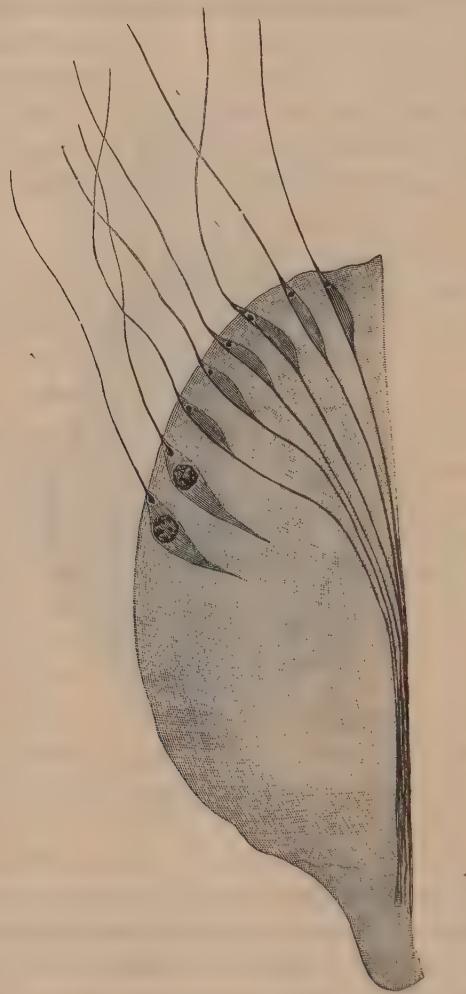


FIG. 2. — Una metà di *Calonympha Grassii* in sezione ottica (figura un po' schematizzata) (l'alimento è stato tralasciato).

Tutta questa struttura complicata, ripeto, sui preparati coloriti apparisce molto evidente.

Immediatamente al di sotto della zona ora descritta, si trova la zona dei nuclei, provvista anch'essa di flagelli e di granuli.

I nuclei sono di regola assai numerosi; il loro numero varia a seconda della grandezza dell'animale. A volte ne ho contati più di trenta, altre volte

meno di dieci. Questi nuclei sono piccoli, rotondi, situati non nella parte centrale del Protozoo, ma sempre ad una piccola distanza dalla superficie. Sono ravvicinati l'uno all'altro e disposti quasi sempre con ordine, in modo che nell'insieme possono dar l'idea di una collana di perle, di cui ciascuna perla sia rappresentata da un nucleo. Nelle forme più piccole la collana è di un sol giro, nelle più grandi si vedono spesso due giri ben distinti e a volte anche tre: in qualche caso non si distingue nei nuclei un ordine apparente.

La cromatina il più delle volte è disposta a granuli; ma si presenta anche in forma di bastoncelli. Se quest'ultima forma preluda, o no, ad una divisione, non posso per ora precisare.

La membrana nucleare è nettamente visibile.

Al di sopra di ciascun nucleo si trova (sempre?) uno dei granuli sopra descritti, con relativo flagello. Sembra a volte di distinguere anche attorno a qualche nucleo una sorta di calice di protoplasma ispessito, simile a quello che contiene i granuli, ma è molto difficile il determinare la cosa con precisione, come pure è difficile dire se dai nuclei si diparta o no un filamento diretto verso la parte assile del Protozoo.

Al di sotto dei nuclei, si trova nel protoplasma l'alimento solido ingerito; ogni traccia d'alimento manca nelle due zone superiori.

Quando, nel giugno scorso, vidi per la prima volta queste forme così complesse, ebbi il dubbio che potessero essere stadi di sviluppo, per questo ho atteso a pubblicarne la descrizione, per aver tempo di osservarle ulteriormente. Ora, esaminando dopo circa cinque mesi i termitidi viventi dal giugno nel nostro laboratorio e lasciati tutto questo tempo in perfetta tranquillità, ottengo lo stesso reperto; ritengo perciò di poter escludere che si tratti di esseri in via di sviluppo.

Per ora non mi occupo della posizione sistematica da assegnarsi a questo Flagellato. Propongo di chiamarlo *Calonympha Grassii*.

L'altro Flagellato vivente nei termitidi giunti da Iquique, ha forma allungata a pera. Le sue dimensioni sono variabili; in media si può calcolare una lunghezza di 40μ , ed una larghezza massima di circa 20μ .

Tutta la superficie esterna di questo Flagellato è finemente striata in senso longitudinale. Le strie sono brevi e non continue per tutta la lunghezza del corpo (fig. 3). Nell'interno si nota, anche nell'animale vivente, un bastoncello assile ialino, paragonabile a quello esistente nelle Joenie, il quale superiormente giunge ad una piccola distanza dall'estremo del corpo dell'animale, mentre nell'indietro giunge fino all'estremo posteriore e a volte sporge anche fuori del corpo a guisa di coda.

Come nelle Joenie, aderente alla parte superiore di quest'asse si trova il nucleo, il quale così viene ad essere collocato nella parte anteriore del-

l'animale. Attorno al bastoncello assile immediatamente al disotto del nucleo, si trova un filamento sottile, che si colora coll'emallume: questo filamento gira due volte attorno al bastoncello e alla parte posteriore del nucleo, formando un doppio collare, poi decorre rasente al nucleo e giunge fino all'estremità anteriore del corpo dell'animale.



FIG. 3. — *Devescovina striata*.

Tutto questo apparato può ritenersi omologo a quello esistente nelle Joenie. Mentre però nelle Joenie, dall'estremo anteriore del corpo del Protozoo si dipartono moltissimi flagelli in modo complicato, qui si ha una disposizione molto più semplice. La parte anteriore del corpo si prolunga in una sorta di punta che può piegarsi in vario modo: da essa si dipartono tre finissimi flagelli, che si vedono con difficoltà ed una sorta di membranella lunga e piatta come un nastrino, la quale si vede molto facilmente tanto nei preparati a fresco, che in quelli stabili.

Nell'animale vivente, questa membrana si muove a guisa di frusta: il nucleo col bastoncello assile ed il collare possono compiere un movimento di rotazione, come l'apparato omologo delle Joenie.

Anche questo Protozoo deve ascriversi ad un genere nuovo, che in omaggio al prof. De-Vescovi, da cui ho ricevuto il materiale, denuncio *Devescovina*: la specie si appellerà *D. striata*.

Patologia. — *L'infezione da Anchilostoma per la via cutanea.*
Nota di GINO PIERI⁽¹⁾, presentata dal Socio B. GRASSI.

Si era fino a qualche anno fa ritenuto che l'Anchilostoma, il noto verme parassita cui si deve una grave forma di anemia professionale (minatori, fornaciai, contadini ecc.) si trasmettesse per ingoimento delle larve mature, come era stato supposto da Leuckart, Grassi, Perroncito e dimostrato sperimentalmente da Leichtenstern nel 1886.

Nel 1897 il dott. Looss espresse l'ipotesi che questa infezione potesse verificarsi anche per la penetrazione attiva delle larve attraverso la pelle; ometto per brevità la relazione dei fatti che lo determinarono in questa opinione⁽²⁾.

Io, per consiglio del Prof. Grassi e sotto la sua direzione, mi occupai fin dal 1901 della importante questione, con studi e ricerche che in parte ho già pubblicato, in parte riferirò nella presente nota.

Perchè la questione sia posta chiaramente e svolta esaurientemente riasumerò succintamente le esperienze di Looss e di coloro che ne confermarono le conclusioni; esporrò quindi brevemente la serie delle mie ricerche e i risultati che ne scaturiscono.

Nel settembre 1902 Looss depose sulla pelle dell'avambraccio di un giovane egiziano due gocce di acqua molto ricca di larve di Anchilostoma; dopo 71 giorni comparvero le uova del parassita nelle feci; l'infezione non fu abbondante: dapprima si avevano 2 uova per ogni preparato di feci diluite; dopo altri 50 giorni il numero era salito a 12.

Nello stesso anno ad un cane di tre mesi di età, Looss applicò sulla pelle per una estensione di circa 20 cm² uno strato dello spessore di circa 3 mm. di feci in cui erano state coltivate le larve di *Dochmias trigonocephalus* (l'Anchilostoma del cane). Al decimo giorno dalla esperienza il cane morì. Nelle macchie emorragiche dell'intestino si trovavano 3-5 vermi in ognuna e circa altrettanti fuori dell'emorragia. Eseguì su un altro canino l'esperienza; nella notte dal 9° al 10° giorno questo morì: i *Dochmias* rinvenuti nell'intestino erano in notevole quantità (Looss non ne precisa il numero)⁽³⁾.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Anatomia Comparata diretto dal prof. B. Grassi.

(2) Centralblatt für Bakteriologie Parasitenkunde und Infektionskrankheiten: XXIV, pag. 483.

(3) Centralblatt für Bakteriologie Parasitenkunde und Infektionskrankheiten, XXXIII, n° 5: A. Looss, *Weiteres über die Einwanderung der Ankylostomen von der Haut aus.*

Nel Congresso internazionale di Zoologia a Berna (14-16 agosto 1904) Looss riferì sulla via che terrebbero le larve nella loro emigrazione dalla pelle all'intestino. Cinque cani furono da lui sacrificati alla distanza rispettivamente di 2, 4, 6, 20, 72 ore dall'infezione cutanea. Secondo quanto ha constatato il Looss nel cane, le larve penetrano nei follicoli dei peli, da questi nel sottocutaneo donde per le vene e i linfatici giungono al cuore destro e per le arterie polmonali agli alveoli; dagli alveoli risalgono nei bronchi e nella trachea donde, attraverso il laringe, arrivano all'esofago e di qui all'intestino. A conferma di queste osservazioni io riferisco brevemente le esperienze fatte da me in proposito sull'uomo. In seguito alla deposizione di larve di *Anchylostoma duodenale* sul mio avambraccio, si svilupparono nella pelle in corrispondenza ai follicoli piliferi alcune papule una delle quali mi feci escidere un'ora e mezza dopo l'infezione: all'esame microscopico trovai alcune larve ancora fra il pelo e la guaina, altre erano giunte al follicolo e ne avevano dissociato e distrutto l'epitelio, altre infine attraverso le pareti epiteliali del follicolo si spingevano sul sottocutaneo circostante; un'altra papula escissa due giorni dopo l'infezione presentava iperemia e infiltrazione del sottocutaneo, ma nessuna larva. Un altro stadio potei constatare per somma cortesia del Prof. R. Bastianelli che mi permise di deporre alcune larve di Anchilostoma sulla pelle del piede di una inferma che doveva subire l'amputazione per tubercolosi del tarso vastamente suppurata; 10 ore dopo l'infirmità fu operata, la pelle fu subito resecata e all'esame microscopico io constatai qualche larva in pieno connettivo sottocutaneo, nessuna più nei follicoli piliferi.

Nel Congresso di Berna il Looss riferì anche una esperienza eseguita su sè stesso: nel marzo 1904 depose sulla pelle del suo avambraccio alcune centinaia di larve di Anchilostoma e di Anguillula: al 64° giorno dall'esperienza trovò per la prima volta alcune larve di Anguillula e un uovo di Anchilostoma (¹).

Il Prof. Schaudinn eseguì due esperienze con larve di Anchilostoma umano su scimmie della specie *Inuus sinicus*. Il 28 maggio 1904 depose 6 gocce di acqua contenente larve sulla pelle del dorso di una di esse. Il 10 giugno (13° giorno dall'esperienza) l'animale morì. All'autopsia si trovarono 36 Anchilostomi sviluppati e tre larve.

Un altro *Inuus* fu infettato collo stesso sistema l'11 giugno, e poi di nuovo il 29 e 30 giugno; 6 ore dopo l'ultima infezione fu ucciso. Nell'intestino si trovarono 2 vermi non perfettamente sviluppati e nel cieco si riscontrarono 13 vermi morti, anche essi non completamente sviluppati (²).

(¹) Bulletin des VI Internationalen Zoologen Kongresses, n°. 5 (17 aug. 1904): A. Looss, *Die Wanderung der Ankylostomum-Strongyloides Larven von der Haut nach dem Darm*.

(²) Deutsche Medizinische Wochenschrift, XXX, n°. 37: F. Schaudinn, *Ueber die Einvanderung der Ankylostomum-larven von der Haut aus*.

Il Dott. Lambinet provò ad iniettare nella cavità addominale di un cane di 6 mesi larve di *Dochmias* in una soluzione molto diluita di Phenosalyl; dopo 12 giorni il cane morì, nell'intestino si trovavano parecchie centinaia di *Dochmias* della lunghezza di 8-9 mm. In un altro esperimento il numero dei *Dochmias* trovati nell'intestino fu molto minore ed essi non si trovavano tutti nello stesso stadio di sviluppo (¹).

Calmette e Breton nel marzo 1905 inocularono ipodermicamente ad un cane di 15 giorni nella regione interscapolare un numero non precisato di larve di *Dochmias*; al 28° giorno comparvero le uova nelle feci; in un altro cane di 24 giorni, cui le larve furono date per bocca, le uova comparvero fino dal 16° giorno. Gli autori tentarono anche di infettare un cane di 15 giorni iniettando larve di *Anchilostoma* umano nella regione interscapolare; dopo 18 giorni comparvero le uova nelle feci; il cane fu ucciso e nell'intestino si trovarono due *Anchilostomi* adulti; i tentativi di infettare cani collo stesso materiale per via orale o per iniezione nella camera anteriore dell'occhio fallirono (²).

Liefmann sperimentò su 6 cani. Il primo, cui erano state deposte sulla pelle del dorso 500 larve, al 16° giorno morì e si trovarono nell'intestino quasi altrettanti parassiti adulti. Nel secondo, che era un po' più avanzato in età, le uova comparvero al 25° giorno; nell'intestino si trovarono circa 50 *Anchilostomi* (le larve deposte erano state circa 1000). Nel terzo cane, cui erano state inoculate larve nella cavità addominale, dopo 16 giorni comparvero le uova nelle feci. Negli altri 3 cani infettati per iniezione si ebbe la morte a un numero di giorni diverso dopo l'infezione e il numero dei parassiti era quasi uguale a quello delle larve. In un cane cui furono somministrate per bocca circa 1000 larve si trovarono circa 50 parassiti nell'intestino (³).

Oltre queste esperienze con risultato positivo rispetto al verificarsi dell'infezione per la via cutanea, trovo risultato negativo nelle ricerche eseguite sull'uomo da Cosimo (il Liefmann che le cita non riporta le indicazioni biografiche onde mi è stato impossibile consultarne la relazione) e in una esperienza tentata sopra di sé da un giovane medico, riferita da Tenholt.

Passo ora a riferire le esperienze compiute da me.

Il giorno 4 dicembre 1901 tentai di determinare l'infezione per via cutanea in me, nel prof. Grassi e nel dott. Noè che molto gentilmente si prestarono all'esperimento; il numero delle larve deposte sulla pelle fu di varie migliaia per ognuno di noi. Il 13 febbraio 1902 esaminando al microscopio le mie feci riscontrai in esse qualche uovo del parassita.

(¹) Ibid., XXX, n°. 50: Lambinet, *Ueber die Durchdringung der Larven des Ankylostomum duodenale durch die Haut*.

(²) Bulletin de l'Academie de Médecine (21 Mars 1905); A. Calmette e M. Bréton, *Note sur l'infection ankylostomiasique expérimentale chez les chiens*.

(³) Zeitschrift für Medicinalbeamte (giugno 1905): Liefmann, *Beitrag zum studium der Ankylostomiasis*.

Attribuui la mia lieve infezione (il numero degli Anchilostomi da me ospitati e di cui mi liberai con un antielmintico era di sette, tutti appartenenti al tipo che nello stesso anno Stiles pubblicò come una nuova specie: *Uncinaria americana*) all'ingoiamento casuale di qualche larva, avvenuto durante le mie manipolazioni giornaliere del materiale di esperienza; in questa interpretazione mi induceva la constatazione della entità minima dell'infezione rispetto al numero grandissimo di larve penetrate nella mia pelle nell'esperienza.

Dopo vari mesi il Dott. Noè, dopo aver soggiornato a lungo in luogo dove l'anchilostomiasi è endemica, riscontrò nelle sue feci scarsissime uova di Anchilostoma (dimostranti una infezione di una entità minore di quella assunta da me), che siamo perciò incerti se riferire all'esperienza subita.

Nel marzo 1903 in un cane che aveva una lieve infezione di *Dochmias trigonocephalus* depositò circa 800 larve mature sulla pelle del dorso; al 7° giorno dell'esperienza lo uccisi: nell'intestino trovai solo i *Dochmias* perfettamente sviluppati (rappresentanti l'infezione preesistente). In un altro cane cui avevo dato per bocca larve delle stesse colture l'infezione invece riuscì.

Il 14 aprile altra esperienza fatta su un cane, libero dall'infezione, mediante altre 300 larve; risultato ugualmente negativo ebbi quando, al 10° giorno della esperienza, uccisi il cane.

Il 6 agosto tentai l'infezione su un altro cane con circa 400 larve, al 13° giorno dell'esperienza lo uccisi ed ebbi anche in questa esperienza risultato negativo.

Possedendo del materiale di Anchilostoma umano con cui poter fare altre esperienze, e non potendo compierlo su me perchè ospitavo ancora qualche Anchilostoma residuo di una infezione provocata sperimentalmente e di cui parlerò in seguito, alla difficoltà di trovare un soggetto in cui provare l'infezione ovviò il Prof. Grassi ritentando sopra sè stesso l'esperimento: sulla pelle del suo piede furono deposte 10 gocce contenenti ciascuna oltre 50 larve. L'esame delle feci eseguito ripetutamente fino ad oggi ha dato risultato completamente negativo rispetto alla presenza di uova del parassita. L'infezione attraverso la pelle non si è dunque verificata.

Delle surriferite mie esperienze può trovarsi la relazione particolareggiata in due Note pubblicate in proposito⁽¹⁾.

Il 3 gennaio 1905 ad un piccolo cane di circa quaranta giorni di età (il Looss aveva obiettato, a infirmare i risultati delle precedenti esperienze,

(1) Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, vol. XI, 1° sem., serie 5^a, fasc. 5^o, 1902, Gino Pieri, *Sul modo di trasmissione dell'Anchylostoma duodenale*. — Ibid., vol. XII, 2^o sem., serie 5^a, fasc. 9^o, 1903; Gino Pieri, *Nuove ricerche sul modo in cui avviene l'infezione da Anchilostoma*.

che erano fatte su cani adulti), tosai colla forbice il pelo del dorso fino a 1 mm. circa di altezza e per l'estensione di un pezzo da cinque franchi, inumidii con ovatta bagnata la superficie tosata e vi deposi sopra 7-8 gocce di acqua contenenti circa 500 larve di *Dochmias* mature e vivaci. Più di un'ora più tardi (il liquido si era seccato da un quarto d'ora) seguendo l'esempio del Looss, lavai abbondantemente la parte con alcool assoluto. Lo stesso giorno feci ingoiare a un cane (che dall'esame delle feci si era dimostrato indenne di Anchilostoma) un centinaio di larve della stessa coltura. Il 4 gennaio eseguii un tentativo analogo di infezione attraverso la pelle su un secondo cane della stessa età per mezzo di larve provenienti dalla stessa coltura.

Il giorno 11 gennaio uccisi il primo cane. L'esame microscopico dell'intestino, dello stomaco, dell'esofago, della trachea, del sangue del cuore destro, fu negativo rispetto alla presenza di Anchilostomi o di larve.

Il 22 gennaio (diciannovesimo giorno dell'esperienza) morì il secondo cane per una invaginazione intestinale; su di esso praticai tutte le ricerche suddescritte con identico risultato negativo.

Che il materiale usato in queste esperienze fosse adatto, lo dimostra il fatto che il cane di controllo al quale avevo somministrato le larve per bocca, a cominciare dal 22 gennaio presentò uova di Anchilostoma nelle feci: l'infezione per via orale era riuscita.

Il 16 febbraio 1905 in un canino di circa un mese furono iniettate sotto la pelle del dorso circa 150 larve di *Dochmias*, tenute preventivamente per mezz'ora in una soluzione al 5 % di Phenosalyl (nella quale altre larve delle stesse colture sopravvissero per 3 o 4 ore). A un canino di controllo furono somministrate per bocca un centinaio di larve che avevano subito un trattamento analogo. Dopo 10 giorni fu ucciso il primo cane e l'esame dell'intestino dette risultato negativo. Il giorno 27 nel cane di controllo ucciso riscontrai quattro vermi a diverso stadio di sviluppo (il più avanzato aveva circa 3 mm. di lunghezza): attribuii la scarsezza dell'infezione alla soverchia tossicità della soluzione sterilizzante usata.

Il 23 marzo in un canino di 40 giorni furono inoculate sotto la pelle dell'addome 5 o 600 larve di *Dochmias* tenute preventivamente in una soluzione all' 1 % di Phenosalyl per 48 ore (altre larve tenute in una soluzione dello stesso titolo dopo una settimana erano ancora viventi). Altrettante larve, ugualmente trattate, furono date per bocca a un canino fratello del precedente. Il giorno 18 aprile (26 giorni dopo l'esperienza) furono uccisi ambedue: nel primo cane le più diligenti ricerche fecero trovare nell'intestino 6 *Dochmias* perfettamente sviluppati. Lo stesso giorno fu ucciso il cane di controllo e nel suo intestino si trovò una quantità grandissima (varie centinaia) di *Dochmias*. Esaminati al microscopio i *Dochmias* trovati nell'intestino del cane infettato per via cutanea riscontrai che appartenevano alla specie *D. stenocephalus*; alla stessa constatazione mi portò l'esame di

quelli riscontrati nel cane infettato per via orale. Anche le altre esperienze che seguono furono eseguite con parassiti appartenenti alla specie *D. stenoccephalus*.

Il 9 marzo deposi parecchie centinaia di larve sulla pelle di un canino di circa due mesi. A un altro cane della stessa età furono date per bocca una sessantina di larve provenienti dalla stessa coltura. Il 22 fu ucciso il primo cane; l'esame dell'intestino riuscì negativo. Il 24 fu ucciso l'altro; nell'intestino si trovavano molti *Dochmias* (parecchie diecine) a vario stadio di sviluppo (della lunghezza di 3-7 mm.).

Il 6 aprile in un canino di un mese furono depositate sulla pelle del dorso circa 2000 larve, e ad un altro canino della stessa età furono fatte ingoiare alcune centinaia di larve provenienti dalla stessa coltura. Il giorno 18 furono uccisi ambedue: nell'intestino del primo si trovarono due *Dochmias* maschi, in quello di controllo moltissimi *Dochmias* della lunghezza di 6-10 mm.

Da tutte le ricerche suesposte, mie e di altri, la prima conclusione che si può trarre è che l'infezione da Anchilostoma attraverso la pelle può verificarsi; e a questo proposito io sono stato indotto a modificare la mia antica opinione dalle esperienze ulteriori compiute da me e dagli altri osservatori.

Ora dobbiamo domandarci: quale è la via più importante nell'infezione, la orale o la cutanea? Io sono di opinione che la via orale resti come la via principale di infezione.

Questa conclusione risulterebbe evidentissima dalle esperienze eseguite da me. Io tentai sperimentalmente l'infezione nel cane per 15 volte: 9 volte per la via cutanea e di queste nove esperienze *due sole* riuscirono positive e con sproporzione straordinaria fra il numero delle larve deposte sulla pelle (5-600 una volta, 2000 circa un'altra) e il numero dei parassiti trovati nell'intestino (rispettivamente 6 e 2); 6 volte la tentai per via orale e in *tutte* ebbi esito positivo: nei casi in cui il cane infettato fu ucciso (4 su 6) trovai un numero di parassiti tanto notevole che mi convinsi corrispondere approssimativamente al numero delle larve somministrate per bocca; a questi quattro casi fa eccezione quello in cui l'infezione fu tentata con larve tenute in soluzione di Phenosalyl troppo concentrata, ma in questo se l'infezione per via orale fu scarsa quella per via cutanea fu addirittura nulla. Dei quattro tentativi di infezione nell'uomo per via cutanea due soli riuscirono e in proporzioni scarsissime: nel caso mio sette parassiti contro parecchie migliaia di larve deposte sulla pelle, nel caso di Noè (dato anche che questo possa essere legittimamente considerato) un numero anche minore di parassiti contro alcune migliaia di larve. Al contrario un tentativo per via orale tentato su di me riuscì perfettamente: nel marzo 1902, dopo espulsi gli Anchilostomi

della prima infezione procurata per via cutanea ingoiai una cinquantina di larve; le uova comparvero nelle mie feci al trentesimo giorno dell'esperienza; dopo un anno, mediante una forte dose di timolo, eliminai quarantadue *Anchilostomi*; la persistenza di scarse uova nelle mie feci rivela che restano ancora nel mio intestino alcuni pochi parassiti. La corrispondenza fra il numero delle larve ingoiate e quello dei parassiti sviluppatisi è dunque evidente.

Alla stregua del mio criterio della maggiore importanza della infezione per via orale, esaminiamo le esperienze di Looss, di Schaudinn e di Lambinet. Looss non specifica il numero approssimativo delle larve usate nell'infezione per via cutanea e quello dei parassiti rinvenuti nell'intestino. Schaudin depone sulla pelle di un *Inuus* 6 gocce di acqua contenente larve e trova 39 parassiti nell'intestino; in un altro *Inuus* trova come risultato di un tentativo di infezione 14 vermi. Lambinet non dice quante larve avesse iniettato in un cane: trovò parecchie (quante?) centinaia di larve: ma l'esperienza è stata fatta in condizioni straordinariamente extranaturali (iniezione nella cavità peritoneale), e inoltre in un secondo tentativo di infezione consimile il numero dei vermi trovato fu molto minore.

Restano le esperienze di Calmette e Bréton, e Liefmann che si dichiarano senz'altro sostenitori dell'opinione che l'infezione per via cutanea sia più importante di quella per via orale.

Calmette e Bréton riferiscono di due esperienze fatte coll'*Anchilostoma* del cane una per via orale una per via ipodermica riuscite ambedue positive; ma ciò non porta gran luce pel nostro problema, poichè non sappiamo quale fosse l'entità rispettiva delle due infezioni che ne risultarono. Essi basano inoltre la loro opinione sul fatto che riuscirono a infettare un cane per via ipodermica coll'*Anchilostoma* dell'uomo (non dicono quante larve abbiano iniettato): trovarono nell'intestino due soli anchilostomi sviluppati: un maschio e una femmina, e l'infezione non riuscì loro per via orale. A ciò obbietto anzitutto che questa unica esperienza è stata compiuta in rapporti troppo anormali fra parassita e ospite (*Anchilostoma* dell'uomo sul cane) perchè se ne possano trarre conclusioni sicure, e poi che a me, è riuscito di ottenere l'infezione del cane per via orale coll'*Anchilostoma* dell'uomo, come riferisco in una nota che sarà pubblicata nel fascicolo prossimo di questi Rendiconti⁽¹⁾.

Delle esperienze di Liefmann una (quella del 3° cane) ha poca importanza per la nostra questione perchè non conosciamo l'entità dell'infezione ottenuta per via cutanea; una (2° cane) darebbe ragione alla mia opinione dell'importanza maggiore della infezione per via orale: per circa 1000 larve deposte se ne svilupparono una cinquantina: in quattro altre esperienze il numero dei parassiti sviluppatisi per infezione cutanea era quasi uguale a quello delle larve. In un cane infettato per via orale si sviluppò un numero

(1) Gino Pieri, *Osservazioni sulla biologia dell'Anchilostoma*.

di parassiti notevolmente inferiore a quello delle larve ingerite. Liefmann si domanda se nell'uomo adulto l'infezione colle larve per via orale dia altrettanti vermi nell'intestino; a questo dubbio può rispondere affermativamente l'esperienza eseguita su me stesso.

Alle quattro esperienze dimostrative di Liefmann a me non resta che opporre i concordi risultati delle mie 20 esperienze (15 nel cane, 5 nell'uomo) e di aggiungere alla dimostrazione della mia tesi gli argomenti seguenti:

I. Non tutte le larve che giungono a contatto della pelle vi penetrano: chiunque abbia compiuto tentativi di infezione attraverso la pelle ha potuto constatare un numero non indifferente di larve disseccate e deformate fra il detritus proveniente dal disseccamento del materiale culturale.

II. Non tutte le larve penetrate nella pelle giungono all'intestino. Il Looss spiega le svariate e frequenti eruzioni che si verificano sulla pelle degli abitanti dei distretti in cui l'anchilostomiasi è endemica, attribuendole a larve che si sono perdute nella loro immigrazione dalla cute senza trovare la strada per giungere all'intestino. Inoltre, come ha osservato il Looss, varie larve periscono attraversando i gangli linfatici⁽¹⁾.

III. L'infezione attraverso la pelle si verifica tanto meno facilmente, rapidamente e abbondantemente, quanto più avanzati in età sono gli animali da esperimento. Ciò afferma lo stesso Looss⁽²⁾, il quale ritiene che tali constatazioni debbano valere anche per ciò che riguarda l'infezione dell'uomo. A nessuno può sfuggire il valore pratico di tale constatazione.

Concludendo: *l'infezione da Anchilosoma nell'uomo avviene, oltreché per l'ingestione delle larve mature (Leichtenstern), per penetrazione attiva di queste attraverso la pelle, e ciò sia nell'Anchylostoma duodenale (Looss) che nella Uncinaria americana (Pieri).*

Similmente il cane si infetta: 1° quando ingerisce larve mature di *Dochmias trigonocephalus* (Leuckart) o di *D. stenocephalus* (Railliet), 2° quando le larve mature di *D. trigonocephalus* vengano deposte sulla pelle (Looss) o si inoculino ipodermicamente (Calmette e Bréton) e si iniettino nella cavità peritoneale (Lambinet); anche le larve mature di *D. stenocephalus* producono l'infezione, sia se deposte sulla pelle, che iniettate ipodermicamente (Pieri).

Fra i due meccanismi di penetrazione del parassita quello che dà un'infezione più costante e abbondante è l'introduzione per via orale (Pieri).

⁽¹⁾ A. Looss, *Von Würmern und Arthropoden hervorgerufene Erkrankungen*; in C. Mense, *Handbuch der Tropenkrankheiten* (Leipzig, 1905), pag. 131-32.

⁽²⁾ Ibidem.

CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA, su richiesta dei dottori PLANCHER e CARRASCO, procede all'apertura di un piego suggellato da essi presentato nella seduta del 30 luglio 1904, e contenente una Nota dal titolo: *Di un nuovo metodo per l'analisi elementare delle sostanze organiche.* La Classe acconsente che questo lavoro sia pubblicato, secondo il desiderio degli autori, facendolo precedere all'altra loro Nota che tratta di argomento analogo, presentata dal Socio CIAMICIAN.

DISSERTAZIONI ACCADEMICHE DELLE UNIVERSITÀ DI FREIBURG i. b., FREIBURG i. S., GIESSEN, KARLSRUHE, KIEL E WÜRZBURG.

I. — FREIBURG i. B.

Aremberg M. — Zum Verhalten des Körpergewichtes bei der Manie. Freiburg, 1904. 8°.

Axenfeld T. — Blindsein und Blindenfürsorge. Phorektorats Rede (Univ. Freiburg). Freiburg, 1905, 4°.

Belzung A. — Ueber Pankreas-Fettnekrose. Freiburg, 1904. 8°.

Bialynicka-Birula K. v. — Beitrag zur Kenntnis der Schädeldachatumoren. Freiburg, 1904. 8°.

Bosse P. — Ueber interstitielle Gravidität. Stuttgart, 1904. 8°.

Dychno R. — Zur Frage der traumatischen Entstehung der Lungentuberkulose. Freiburg, 1904. 8°.

Finckh L. — Ueber die Palliativ-Operations besonders die Trepanation bei Stauungspapille. Freiburg, 1904. 8°.

Hailmann A. — Ueber die Entstehung und Verhütung der Bauchbrüche. Freiburg, 1904. 8°.

Hannes F. — Ein Beitrag zur Kenntnis der intracapsulären Spontanresorption der senilen Cataract. Wernigerode, 1905. 8°.

Kappers H. — Einwirkung des Erysipels auf Tumoren. Freiburg, 1904. 8°.

Keinath K. T. — Ueber den mikroskopischen Nachweis von Fett in normalen Muskeln. Tübingen, 1904. 8°.

Maass F. — 50 Fälle von Delirium tremens. Freiburg, 1904. 8°.

Pfleiger G. — Ueber Corpus-luteum-Cysten. Freiburg, 1904. 8°.

Perlitz W. — Die Augenheilkunde des Arnald von Villanova. Berlin, 1904. 8°.

Ruf H. — Untersuchungen über das Verhalten der solitären und agminierten

Darmfollikel des Kindes bei Enteritis und acuten Infektionskrankheiten. Freiburg, 1904. 8°.

Rupprecht J. — Ueber säurefeste Bazillen nebst Beschreibung eines Falles von spontaner Froschtuberkulose. Stuttgart, 1904. 8°.

Schmidt F. — Ueber einen Fall von Retention einer Tubeneckenplacenta. Freiburg, 1904. 8°.

Schnabel F. — Zur Mechanik der Wirbelsäule des Neugeborenen. Freiburg, 1904. 8°.

Steim O. — Ueber colloidhaltige Metastasen des Schilddrüsenkrebses. Freiburg, 1904. 8°.

Vogel R. — Untersuchungen über das räumliche Verhalten des normalen und deformen weiblichen Beckens. Freiburg, 1904. 8°.

Warminski E. — Klinisch-Statistische Uebersicht über die Fälle von Typhus Abdominalis welche vom 1. Januar 1888 bis zum 31 Dezember 1902 auf der Medizinischen Klinik zu Freiburg i. B. behandelt wurden. Freiburg, 1904. 8°.

II. — FREIBURG i. S.

Bachmann P. — De l'action du soufre sur l'acénaptène. Synthèse du Décaacyclène et du Dinaphtylénéthiophène. Fribourg, 1905. 8°.

Bresler H. W. — I. Ueber die Einwirkung von Diazohydraten auf Oximinoverbindungen. — II. Ueber die Spaltung von nativen Rübeneiweiss mit verdünntner Schwefelsäure. Freiburg, 1905. 8°.

Dotto E. — Études sur le Phénylacénaptylméthane. Fribourg, 1905. 8°.

Lötscher K. — Ueber den Bau und die Funktion der Antipoden in der Angiospermen-Samenanlage. München, 1905. 8°.

Pradzynski J. — Beitrag zur Kenntnis der geologischen und topographischen Verhältnisse im südwestlichen Teile des Brunnenmassivs. Freiburg, 1905. 8°.

Salvadori M. — Esposizione della teoria delle somme di Gauss e di alcuni teoremi di Eisenstein. Pisa, 1904. 8°.

Wybranowski R. (de). — Étude sur la Charge des Condensateurs. Fribourg, 1904. 8°.

III. — GIESSEN.

Bärner M. — Ueber den histologischen Bau der Arterien in der Brust- und Bauchhöhle des Pferdes mit besonderer Berücksichtigung der Anpassung dieser Gefässe und die Umgebung etc. Jena, 1905. 8°.

Bauer E. — Ueber den Nachweis und die Bedeutung des Indikans im Harn des Pferdes. Osterode, 1905. 8°.

Becher M. — Pharmacologische Untersuchungen über Alphaeucain, Holocain, Betaeucain, Tropacocain. Giessen, 1905. 8°.

Becker G. — Untersuchungen über das Zeitgesetz des menschlichen Lab-
fermentes und dessen quantitative Bestimmung. Braunschweig, 1905. 8°.

Bernius K. — Das Becken von Parras. Giessen, 1905. 8°.

Böhmer G. — Die Braugerstenbonitierung und deren Ergänzung durch La-
boratoriumsbestimmungen, sowie der Kulturwert von Gersten nordost-
und südwestdeutscher Provenienz. Giessen, 1904. 8°.

Bohtz H. — Untersuchungen über die Einwirkungen von Metallpulvern auf
Bakterien. Homberg, 1904. 8°.

Brillerty W. — Ueber ein cystisch degenerierten Wurzelodontom. Stuttgart,
1904. 8°.

Brüning A. — Beitrag zur Frage der Choledochotomie an der Hand von 100
operierten Fällen. Leipzig, 1905. 8°.

Brustmann J. — Untersuchungen über das Glan-Donnersberger Vieh und
seine Leistungsfähigkeit. Worms, 1904. 8°.

Christ F. — Untersuchungen über die Muskulatur und das elastische Gewebe
in der Milchdrüse der Haussäugetiere. Giessen, 1905. 8°.

Coenders F. — Vergleich zwischen Arecolin- und Physostigmin - Wirk-
ung beim Tier. Rees, 1904. 8°.

Delkeskamp R. — Die Bedeutung der Konzentrationsprozesse für die Lager-
stättenlehre und die Lithogenesis. Berlin, 1904. 8°.

Diehl O. — Weitere Erfahrungen mit der intraokularen Jodoformbehandlung.
Giessen, 1905. 8°.

Dützer A. J. — Zur Kasuistik der Chorioidealablösungen nach Staropera-
tionen. Giessen, 1905. 8°.

Eckardt P. A. — Klinisch-experimentelle Untersuchungen über die abführende
Wirkung von Mittel- und einigen anderen Salzen in kleinen Dosen bei
subcutaner und intravenöser Anwendung. Wellinghofen, 1905. 8°.

Ehmer M. — Bericht über die in der Giessener Augenklinik beobachteten
Fälle von Strabismus mit besonderer Berücksichtigung des Strabismus
convergens. Insterburg, 1905. 8°.

Engel H. — Ueber das Zeit- und Fermentgesetz des Pankreassteapsins.
Braunschweig, 1905. 8°.

Fromme A. — Ueber das fettpaltende Ferment der Magenschleimhaut.
Braunschweig, 1905. 8°.

Gerspach C. — Tuberkulose eines Pferdes mit rotzähnlichen Geschwüren
der Nasenschleimhaut. Stuttgart, 1905. 8°.

Gonder R. — Beiträge zur Kenntnis der Kernverhältnisse bei den in
Cephalopoden schmarotzenden Infusorien. Jena, 1904. 8°.

Grabert K. — Beitrag zur Biologie des Erregers des Schweinepest. Berlin,
1904. 8°.

Grimbach R. — Beiträge zur Kasuistik und Prognose des Uvealsarkoms.
Giessen, 1905. 8°.

Grimmel F. — Ein Fall von Atresia Oesophagi, Duodeni et Recti congenita. Giessen, 1905. 8°.

Gros E. — Ueber das Verhalten des Schmelzpunktes und der Koagulationstemperatur der roten Blutscheiben unter dem Einfluss von Alkohol, Lecithin und Cobragift. Giessen, 1905. 8°.

Haane G. — Ueber die Cardiadrüsen und die Cardiadrüsenzone des Magens der Haussäugetiere. Leipzig, 1905. 8°.

Haas F. — Zur Differentialdiagnose zwischen tuberkulöser Meningitis und Hirnabscess mit eitriger Meningitis. Giessen, 1905. 8°.

Hahn K. — Die ladende Wirkung der Röntgenstrahlen. Giessen, 1905. 8°.

Hausmann A. — Untersuchungen über die partielle Zerreissung der Beugesehnen im Bereiche der Zehe des Pferdes. Stuttgart, 1905. 8°.

Hoffmann J. — Die tiefsten Temperaturen auf den Hochländern des südäquatorialen tropischen Afrika. Gotha, 1904. 8°.

Heck R. — Zur Prophylaxe der Mastitis. Giessen, 1904. 8°.

Herines W. — Ueber einen Fall von Osteom der Wirbelsäule mit Kompression des Rückenmarks. Giessen, 1905. 8°.

Hess N. — Zur Kenntnis des Milzechinococcus unter besonderer Berücksichtigung eines durch Operation geheilten Falles. Giessen, 1904. 8°.

Hezel P. — Ueber Naphtha und Nafalen. Stuttgart, 1904. 8°.

Hirsch H. — Ueber künstliche Atmung durch Ventilation der Trachea. Giessen, 1905. 8°.

Jakowkina O. — Kobaltisalze als kathodische Depolarisatoren. Halle, 1904. 8°.

Kobel O. — Zur Casuistik der embryonalen Drüsengeschwülste der Niere des Schweines. Giessen, 1905. 8°.

Köhler G. — Ueber Hydrurie und Diabetes bei Vögeln in Folge von Piqûre. Giessen, 1904. 8°.

Kormann B. — Ueber den Bau des Integuments der Regio_narium und der Wand des Nasenvorhofs der Haussäugetiere mit besonderer Berücksichtigung der darselbst vorkommenden Drüsen. Giessen, 1905. 8°.

Krieg L. — Die Grösse des physiologischen Blutverlustes in der Nachgeburtspériode. Giessen, 1905. 8°.

Krilitchewsky W. — Zur Kenntnis des Cersulfat-Akkumulators. Halle, 1904. 8°.

Küper W. — Ueber Haemolyse durch Alkohol, sowie durch Natronlauge unter osmotisch verschiedenen Verhältnissen. Giessen, 1905. 8°.

Laak V. v. — Die Verbreitung der Osteomalacie in der Umgebung der Universität Giessen. Rheinberg, 1905. 8°.

Langenkamp W. — Ueber die Aetiologie der Missbildungen der weiblichen Genitalorgane. Giessen, 1905. 8°.

Löhlein W. — Ueber die Volhardsche Methode der quantitativen Pepsin- und Trypsinbestimmung durch Titration. Braunschweig, 1905. 8°.

Loos F. — Zur hydrographie des Westerwaldes. Giessen, 1904. 8°.
Lucius F. — Narkose und Atmung. Giessen, 1905. 8°.
Lucks H. — Untersuchungen über die Ursachen der Hydronephrose des Schweines. Stuttgart, 1905. 8°.
Maerz M. — Bericht über 4 Fälle von Exophthalmus. Insterburg, 1905. 8°.
Maeurer A. — Ueber die Haeufigkeit der Nabelschnurumschlingungen, ihre Diagnose und Behandlung. Giessen, 1904. 8°.
Menche A. — Ein Fall von beiderseitiger hochgradiger Sehnervenentzündung (Papillitis) nach Warzenfortsatzoperation bei Mittelohreiterung mit Ausgang in vollständige Rückbildung. Giessen, 1904. 8°.
Micke G. — Ueber Sehnenplastik. Giessen, 1905. 8°.
Mitscherlich E. — Ueber einige Kondensationsprodukte der Hippursäure und deren Umwandlungen. Strassburg, 1904. 8°.
Mönckeberg J. G. — Die Tumoren der Glandula carotica. Jena, 1905. 8°.
Monkhorst G. — Ueber Thrombose und Embolie im Wochenbett. Jena, 1905. 8°.
Münch O. — Ueber die Erosionstäler im unteren Moselgebiet. Darmstadt, 1905. 8°.
Natt H. — Inwiefern können durch Hirntumoren funktionelle Geisteskrankheiten vorgetäuscht werden? Frankfurt, s. a. 8°.
Nehls P. — Ueber Citarin. Berlin, 1904. 8.
Offensperger G. — Beiträge zur operativen Behandlung der recidivierenden Perityphlitis. Giessen, 1904. 8°.
Ohm J. — Ueber Aderhautrupturen. Giessen, 1905. 8°.
Opalka L. — Beitrag zur Vorkommen der Trichinen bei Menschen mit Rücksicht auf die Prophylaxe. Berlin, 1904. 8°.
Perkuhn F. — Untersuchungen über Stalldesinfektion durch Formaldehyd-Wasserverdampfung mittels des Lingnerschen Apparates. Stuttgart, 1905. 8°.
Pfeiler W. — Zur Kenntnis der Desinfektion infizierten Düngers durch Packung. Berlin, 1905, 8°.
Plaut M. — Zur Casuistik der Netzhautgliome. Neu-Isemburg, 1904. 8°.
Pütz H. — Der Bacillus pyogenes und seine Beziehungen zur Schweine-seuche. Berlin, 1905. 8°.
Reiche A. — Klinisch-experimentelle Untersuchungen über den Mercurialismus bei Schweinen. Borna-Leipzig, 1905. 8°.
Riegel P. — Untersuchungen über die Ametropie des Pferdeauges. Stuttgart, 1904. 8°.
Ruhig F. — Ueber die Einwirkung von Aether und Aluminiumchlorid auf α -Naphtylamin. Giessen, 1905. 8°.
Saccs J. S. — Untersuchungen über den Einfluss der Erde bei der draht-losen Telegraphie. Frankfurt, 1905. 8°.

Schmidt K. — Zur Kasuistik der Angiome des Gehirns. Giessen, 1905. 8°.

Schmidt L. — Beiträge zur Aetiologie und Pathogenese der Zahnkaries beim Pferde. Stuttgart, 1905. 8°.

Schönen A. — Ueber die familiäre cerebellare Ataxie mit zwei Krankheitsfällen. Giessen, 1904. 8°.

Schwinning G. — Ueber die Sättigung des Tierkörpers mit Aether während der Narkose. Gaben, 1904. 8°.

Scriba K. — Ueber einen Fall von spontaner Gehirnblutung im jugendlichen Alter. Giessen, 1904. 8°.

Sichtermann P. — Diabasgänge im Flussgebiet der unteren Lenne und Volme. Giessen, 1905. 8°.

Siebeck W. — Ueber einen Fall von operativ geheilter Colitis ulcerosa chronica. Giessen, 1904, 8°.

Stadie A. — Beiträge zur Biologie des Rotlaufbazillus mit Rücksicht auf die Verwertung des Fleisches und die unschädliche Beseitigung der Kadaver rotlaufkranker Tiere. Berlin, 1904. 8°.

Steinhauer S. — Die Zangenoperationen der letzten fünf Jahre (1900-1904). Giessen, 1905. 8°.

Terwelp A. — Klinischer Beitrag zur Lehre von den markhaltigen Nervenfasern in der Netzhaut. Giessen, 1905. 8°.

Thomae C. — Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Ketone. Giessen, 1904. 8°.

Vieten A. G. — Uterusmyom bei Schwangerschaft, Geburt und Wochenbett. Giessen, 1905. 8°.

Vossen W. — Beitrag zur Kenntnis der Enchondrombildung and der Hand. Giessen, 1904. 8°.

Vossius A. — Die Augenheilkunde im Mittelalter und ihre Entwicklung im 19 Jahrhundert (Akad. Festrede zur Feier des Jahresfestes der Gross. Hess. Ludwigs-Univers. 1905). Giessen, 1905. 4°.

Wallhäuser G. — Die Verteilung der Jahreszeiten im südäquatorialen tropischen Afrika. Darmstadt, 1904. 8°.

Weber E. — Die Bedeutung der Leukocytose für die Diagnose der acuten Eiterung. Giessen, 1905. 8°.

Wegener A. — Ueber das Sarkom des Oesophagus. Giessen, 1904. 8°.

Wertheim S. — Zur Kasuistik der durch die Orbita erfolgten Fremdkörperverletzungen des Gehirns. Giessen, 1904. 8°.

Wiechers C. — Zur Differentialdiagnose zwischen Tumor cerebri und Meningitis cerebrospinalis tuberculosa. Giessen, 1904. 8°.

Wolft G. — Ueber Guppen der Reste eines beliebigen Moduls im algebraischen Zahlkörper. Göttingen, 1905. 8°.

Zinsser A. — Ueber den Umfang der Fettverdauung im Magen. Braunschweig, 1905. 8°.

IV. — KARLSRUHE.

Berblinger H. — Untersuchungen über Indanthren. Karlsruhe, 1904. 8°.
Gedel L. — Studien über Schwefeleisen mit besonderer Berücksichtigung der Schwefelwasserstoff-Reinigung des Leuchtgases. München, 1905. 8°.
Goffin O. — Reduktion von o-Nitrozimmtsäuremethylketon zu Propylen-anthrанил. Karlsruhe, 1904. 8°.
Holdermann K. — Betrachtungen und Versuche über die Bildung der Harnsäure im tierischen Organismus. Karlsruhe, 1904. 8°.
Hollenweger W. — Ueber die Condensationsfähigkeit der β_1 - Amido - α_3 - naphtol - β_4 - Sulfosäure. Karlsruhe, 1904. 8°.
Krawinkel W. — Ueber städtische Entwässerungsanäle. Krefeld, 1904. 8°.
Räuber E. — Ueber Derivats der o - o - Dinitrochlorbenzol - p - Sulfosäure. Karlsruhe, 1905. 8°.
Schick K. — Elektrolyse mit Wechselstrom. Karlsruhe, 1904. 8°.
Schur F. — Johann Heinrich Lambert als Geometer. Karlsruhe, 1905. 8°.
Staus A. — Einfluss der Wärme auf die Indikatorfeder. Berlin, 1904. 8°.

V. — KIEL.

Ahlen L. v. — Beitrag zur Kenntnis der Polyneuritis alkoholica. Kiel, 1904. 8°.
Bädecker W. G. — Physiologische Anatomie einiger Liliaceenblätter. Kiel, 1903. 8°.
Ballo O. — Zwei schwere Fälle von Cholangitis. Kiel, 1904. 8°.
Bartelt E. — Ueber einen Fall von Tumor der grossen Ganglien. Kiel, 1904. 8°.
Bauer H. — Zur Aetiologie der Melaena neonatorum. Würzburg, 1905. 8°.
Behnstedt H. — Eiserner Haken in der rechten Lunge mit Hilfe der Bronchoskopie diagnostiziert und extrahiert. Kiel, 1904. 8°.
Benöhr M. — Ersatz der fehlenden Vena cava inferior teils durch die rechte, teils durch die linke erweiterte Cardinalvene. Kiel, 1904. 8°.
Id. — Fälle von subkutaner Nierenzerreissung. Kiel, 1904. 8°.
Berendes H. — Ueber Pfortaderthrombose. Kiel, 1903. 8°.
Blumenthal S. — Beitrag zur Lehre vom puerperalen Irresein. Kiel, 1903. 8°.
Bokelberg F. — Beitrag zur Lehre von den hysterischen Lähmungen. Kiel, 1904. 8°.
Bongartz A. — Ein Beitrag zur Kasuistik der Hirnhaemorrhagieen bei hereditären Syphilis der Neugeborenen. Kiel, 1903. 8°.
Boylsen G. — Ein Fall von Nekrosis patellae infolge technisch falscher Anwendung der Stauungshyperämie nach Bier. Kiel, 1904. 8°.

Bracklo C. L. — Fälle von Peritonitis progrediens bei Perityphilitis suppurativa. Kiel, 1904. 8°.

Braeuning H. — Zur Kenntniss der Wirkung chemischer Reize. Kiel, 1904. 8°.

Brinkmann T. — Zwei Fälle von Exarticulatio coxae wegen tuberkulöser Coxitis. Kiel, 1904. 8°.

Brodersen C. P. — Zur Kenntnis der chronischen Tabakvergiftung und der Lävulosurie. Kiel, 1903. 8°.

Bucholtz H. — Beitrag zur Lehre von der amyotrophischen Lateralsklerose. Kiel, 1903. 8°.

Burckhardt H. — Ein Fall von multipler Sklerose im Kindesalter. Kiel, 1904. 8°.

Burgdorf T. — Beitrag zur Casuistik der Lues spinalis. Kiel, 1904. 8°.

Calmsohn F. — Ein Beitrag zur Statistik der Tuberkulose im Kindesalter. Kiel, 1903. 8°.

Dittmer F. — Beitrag zur Aetiologie, Behandlung und Heilung der Fistula stercoralis. Oldesloe, 1903. 8°.

Dohrn E. — Ein Fall von retrograder Amnesie nach Strangulation. Kiel, 1903. 8°.

Dressel A. — Ein Fall von Tumor corporis callosi. Kiel, 1904. 8°.

Dubusc R. — Die β -Ketonsäureester in ihrem Verhalten gegen Chloracetin und Ammoniak. Kiel, 1903. 8°.

Eschenburg F. — Revolverschuss in den Mund, Verletzung des *Norvus cervicalis II*, Entfernung der Kugel vom Nacken aus. Kiel, 1904. 8°.

Evers A. — Zur Casuistik der retroperitonealen Tumoren. Kiel, 1903. 8°.

Falke W. — Ein Fall von Herzaneurysma wahrscheinlich aufluetischer Basis. Kiel, 1903. 8°.

Feldmann E. — Gastro-Enteroplastik nach vorausgegangener Gastrotomie. Kiel, 1903. 8°.

Fiedler M. — Chorea im Puerperium. Kiel, 1903. 8°.

Finzelberg W. — Operation eines nasopharyngealen Schädelbasisfibroms nach einer der Partschschen ähnlichen Methode. Kiel, 1904. 8°.

Fittje H. — Verblutung aus der durch zerfallendes Gumma eröffneten Pulmonalarterie. Kiel, 1904. 8°.

Fliedner F. — Dermoidkystom und Carcinom. Kiel, 1903. 8°.

Floer H. — Ueber drei Fälle von Pseudo-Appendicitis. Kiel, 1904. 8°.

Foerster R. — Zur Casuistik der kombinierten Morphio-Cocain-Psychose. Kiel, 1904. 8°.

Förtnar R. — Zur Kasuistik der Pseudarthrosenoperation. Kiel, 1904. 8°.

Frank W. — Ueber Chorea gravidarum. Kiel, 1904. 8°.

Freyer P. — Ueber generalisierte Vaccine. Kiel, 1904. 8°.

Freyse R. — Ueber Xeroderma pigmentosum. Kiel, 1903. 8°.

Fricke H. — Ein Beitrag zur Frage der sarkomatosen Umwandlung glatter Muskelzellen in Uterusmyomen. Kiel, 1904. 8°.

Friederichs E. — Ueber die Jejunostomie als Voroperation für die Magen-resektion. Kiel, 1904. 8°.

Fritze E. — Ein Beitrag zur Lehre von der vorgerückten Extrauterin-schwangerschaft bei totem Kinde. Kiel, 1903. 8°.

Gerhards P. — Ueber psychische Störungen bei Chorea minor. Kiel, 1904. 8°.

Gerlach L. — Ueber die Blattentfaltung bei Stauden und Kräutern. Ein Beitrag zur Pflanzenmorphologie. Kiel, 1904. 8°.

Geyer F. — Ein Fall von Exostosis cartilaginea. Kiel, 1903. 8°.

Gleiss O. — Primärer Krebs des Ductus choledochus und des Pylorus. Kiel, 1904. 8°.

Gleitsmann H. — Ein Fall von progressiver Paralyse mit dauernder halb-seitiger Lähmung nach einer Blutung im Bereich der capsula interna. Kiel, 1904. 8°.

Goetzcke P. — Beitrag zur Lehre von Melancholia attonita. Kiel, 1903. 8°.

Gondesen O. — Beobachtungen über den Geilungsverlauf der seit dem Jahre 1900 in der Kieler Chir. Klinik behandelten Fälle von Wirbel-brüchen. Kiel, 1903. 8°.

Gorgas H. — Drei Fälle von Resektion III Trigeminusastes am Foramen ovale. Kiel, 1904. 8°.

Graef H. — Komplizierte Fälle von Perityphlitis. Kiel, 1904. 8°.

Grimm A. H. — Beiträge zur vergleichenden Anatomie der Compositen-blätter. Kiel, 1904. 8°.

Grimm W. — Ueber Parotitis metapneumonica. Hamburg, s. a. 8°.

Gross W. — Ein Fall von Aneurysma der aufsteigenden Aorta. Kiel, 1903 8°.

Gülke H. — Seltene Befunde bei der Radical-Operation von Inguinal-Hernien. Kiel, 1904. 8°.

Harms C. — Ein Beitrag zur Lehre von der Meningitis tuberculosa. Kiel, 1904. 8°.

Heise W. — Ueber einen Fall von Hysterie und Epilepsie mit tölichem Ausgang. Kiel, 1903. 8°.

Heller S. — Untersuchungen über die natürlichen Gleichungen krummer Flächen. Göttingen, 1904. 8°.

Hendriksen H. — Ueber einen Fall von mal perforant du pied. Kiel, 1904. 8°.

Hesse F. — Ein Fall von Fractura pelvis mit Luxatio centralis. Kiel, 1904. 8°.

Heynemann T. — Casuistische Beiträge zur Kenntnis der Nagelerkrankungen. Kiel, 1904. 8°.

Hoch K. — Grundsätze der Syphilisbehandlung. Kiel, 1904. 8°.

Hoehne A. — Condensation zwischen Aldehyden und Ketonoxalestern. Kiel, 1904. 8°.

Kof C. — Ueber primäre Darmtuberkolose nach r. 15000 Sektionen. Kiel, 1903. 8°.

Hoffmann E. — Beitrag zur Lehre der Neuritis alkoholica. Kiel, 1904. 8°.

Hotze H. — Ein Fall von Achsendrehung des ganzen Jejunum und des oberen Ileumabschnittes bis zum Ansatz des Meckel'schen Divertikels um die eigene Mesenterialachse. Kiel, 1904. 8°.

Kaak A. — Ein Fall von „primarem“ Myxocysto-Sarkoma Pericardii. Kiel, 1904. 8°.

Kaatz W. — Zur Casuistik der Medianen Halsfisteln. Kiel, 1904. 8°.

Kallenbach S. — Beitrag zum Verlauf der vorgeschrittenen Lungentuberkulose im Krankenhaus. Kiel, 1903. 8°.

Kaminski J. — Zur Casuistik der gekrenzten Lähmung. Kiel, 1903. 8°.

Kaselowski F. — Ein Fall von Polyposis recti. Kiel, 1904. 8°.

Keller H. — Ueber den Einfluss von Belastung und Lage auf die Ausbildung des Gewebes in Fruchtstielen. Kiel, 1904. 8°.

Keller J. — Zur Symptomatologie der Tumoren in den Centralwindungen. Kiel, 1903. 8°.

Kellersmann F. — Ein Fall von akuter Verwirrtheit bei Urämie. Kiel, 1904. 8°.

Keutner J. — Ueber das Vorkommen und die Verbreitung stickstoffbindender Bakterien im Meere. Kiel, 1904. 4°.

Kieserling O. — Zur Casuistik des Wangen-Carcinoms; seine Operation und der plastische Ersatz. Kiel, 1904. 8°.

Koch H. — Ein Fall von Gastroenterostomie bei Sanduhrmagen. Kiel, 1903. 8°.

Körner Th. — Der Begriff des materiellen Punktes in der Mechanik des 18 Jahrhunderts. Gera, 1904. 8°.

Küppers E. F. H. — Ueber die thermische Spaltung der Dichloraethane. Kiel, 1904. 8°.

Landwehrmann H. — Zur Kasuistik der Pylorus-Resektion. Kiel, 1904. 8°.

Laspeyres K. — Ein Fall von Distomum spathulatum (Leuckart). Kiel, 1904. 8°.

Leopold J. — Beiträge zur Aktinomykose des Halses. Kiel, 1903. 8°.

Lewin B. — Ein Fall von Lues cerebri mit schwerer Psychose unter dem Bild eines langdauernden Stupors. Kiel, 1903. 8°.

Lieske P. — Beiträge zur Kenntnis des Phenylpropargylaldehyds. Kiel, 1903. 8°.

Lorentz G. v. — Beitrag zur pathologischen Anatomie der „chron. Mertitis“. Kiel, 1904. 8°.

Lorentzen G. — 77 Fälle von Appendicitis, behandelt in der Kieler chir. Klinik. Kiel, 1903. 8°.

Losehand O. — Ueber Kurven 16. Ordnung und 12. Klasse, die bei einem Problem der Enveloppentheorie auftreten. Göttingen, 1904. 8°.

Lwig A. — Ueber Ablösung der Placenta bei normalen Sitze derselben in der Endzeit der Schwangerschaft und unter der Geburt. Kiel, 1904. 8°.

Lüphes A. — Beitrag zur Stichverletzung des Rückenmarks. Kiel, 1904. 8°.

Massmann F. — Zwei Fälle von Gangrän des Colon transversum nach Pylorusresektion. Kiel, 1904. 8°.

Mau H. A. — Ueber Gastritis phlegmonosa. Kiel, 1904. 8°.

Meistring F. — Zur Casuistik der Exstirpation von Lebertumoren unter besonderer Berücksichtigung der Adrenalinwirkung. Kiel, 1904. 8°.

Melhorn W. — Die in der Kön. chir. Klinik zu Kiel in den Jahren 1899 bis 1. Juli 1903 behandelten Fälle von Spondylitis tuberculosa mit besonderer Berücksichtigung der Endergebnisse. Kiel, 1903. 8°.

Mentler O. W. — Ein Fall von Endocarditis mit Zerreissung mehrerer Mittelsehnenfäden. Kiel, 1903. 8°.

Meyer W. — Ein Fall von congenitaler Ectopia vesicae urinariae. Kiel, 1903. 8°.

Mislisch P. — Beitrag zur Casuistik der Chorea mit Psychose. Kiel, 1904. 8°.

Möller F. — Chronische Mesenteriitis. Kiel, 1904. 8°.

Moritz A. — Beitrag zur Lehre von der Pseudobulbärparalyse. Kiel, 1903. 8°.

Moses P. — Beitrag zur Syntomatologie der « Haematome der Dura mater ». Kiel, 1904. 8°.

Müller H. — Ein Beitrag zur Lehre vom induzierten Irresein. Kiel, 1904. 8°.

Müller P. — Ueber Schussverletzungen der Halswirbelsäule. Kiel, 1904. 8°.

Neddersen A. — Ein Fall von doppeltem Aortenbogen. Kiel, 1904. 8°.

Nissen W. — Ueber einen Fall von Tumor des dritten Ventrikels. Kiel, 1904. 8°.

Oster K. R. — Ueber das spätere Befinden der Frauen nach Geburt einer Blasenmole. Kiel, 1904. 8°.

Osterspey W. — Ein Fall von Enchondrom zweier Rippen und Metastase in der Haut. Kiel, 1904. 8°.

Petersen F. — Untersuchungen über den elektrischen Widerstand der Milch. Merseburg, 1904. 8°.

Pfister A. — Die geodätischen Linien einer Klasse von Flächen, deren Linienelement den Liouvilleschen Typus hat. Götingen, 1904. 8°.

Plumeyer H. — Knochenimplantation bei Schädeldefecten. Kiel, 1903. 8°.

Popofsky A. — System und Faunistik der Acanthometriden der Planktonexpedition. Kiel, 1904. 8°.

Pürckhauer R. — Ueber einen Fall von traumatischer intraperitonealer Blasenruptur mit Heilung. Kiel, 1904. 8°.

Rackwitz C. — Vier Fälle von Angina Ludovici. Kiel, 1904. 8°.

Rath K. — Ein Lymphangiom des Blinddarms, Exstirpation, Heilung. Kiel, 1904. 8°.

Raven O. v. — Die Verwertung der funktionellen Nierenchirurgie für die Nieren- und Bauchchirurgie. Plön, 1904. 8°.

Reschop F. — Ein Fall von Volvulus der Flexura sigmoidea. Kiel, 1904. 8°.
Revenstorf W. — Zur operativen Therapie der Hämorrhoiden. Kiel, 1903. 8°.
Richter G. — Ein Fall von „centraler“ Neurofibromatose mit multiplen Neurofibromen der Haut. Kiel, 1903. 8°.
Rieke H. — Beiträge zur Frage der Arteinheit der Streptokokken. Jena, 1904. 8°.
Rolf F. — Ein Fall von trophischen Störungen bei progressiver Paralyse. Kiel, 1904. 8°.
Rost C. — Ein Fall von progressiver Paralyse mit eigen tümlichen Erscheinungen von Seelenblindheit. Kiel, 1903. 8°.
Rosenberger W. — Mehrere Fälle von chirurgischer Lues. Kiel, 1904. 8°.
Ruder C. — Ueber einige Abkömmlinge des Propargylaldehyds. Kiel, 1904. 8°.
Rudolphi E. — Die Molekulargröße der Metallchloride. Kiel, 1904. 8°.
Sage A. — Ueber Syringomyelie mit genau halbseitig lokalisierter Hypalgesie und Thermohypästhesie. Kiel, 1903. 8°.
Sartor O. — Beiträge zur Lehre von der männlichen Hysterie. Kiel, 1904. 8°.
Schilling R. — Ein Fall von doppelseitiger Synostose des oberen Radius- und Ulnaendes. Kiel, 1904. 8°.
Schramm E. — Ueber sekundäre Bauchwandplastik nach Appendixoperationen. Kiel, 1904. 8°.
Schroeder H. — Beitrag zur Lehre von der Thomsen'schen Krankheit. Kiel, 1903. 8°.
Schüler H. — Ein Fall von schwerer narbiger Kieferklemme. Kiel, 1904. 8°.
Schulte E. — Ein Beitrag zur Lehre der chronischen progressiven Ophthalmoplegie bei progressiver Paralyse. Kiel, 1903. 8°.
Sieden F. — Hydrazone, Osazone und Hydrazonhydrate. Husum, 1903. 8°.
Siemerling E. — Psychiatrie im Wandel der Zeiten. Kiel, 1904. 8°.
Sommer H. — Zur Frage der Resection bei malignen Knochenschwülsten der unteren Extremität. Kiel, 1904. 8°.
Stepf K. — Ueber Einwirkung von Chlor auf Salicylaldehyd. Kiel, 1903. 8°.
Stertenbrink J. — Ein Fall von Hemianopsie mit hemiopischer Pupillenreaktion, Hemiparesis und Hemichorea dextra. Kiel, 1904. 8°.
Streitwolf K. — Beiträge zur Kenntnis des Propargylaldehyds. Kiel, 1904. 8°.
Strupp G. — Ueber Multiple Sklerose. Kiel, 1903. 8°.
Tiedemann H. — Ein Beitrag zur Lehre von Delirien bei Pyämie. Kiel, 1903. 8°.
Trittelvitz B. — Beitrag zur Casuistik der Leberadenome. Kiel, 1904. 8°.
Uhlemann C. — Ein Fall von Wirbelfraktur und Kompressionsmyelitis. Kiel, 1903. 8°.

Versé B. — Beitrag zur Casuistik der Darmausschaltung. Kiel, 1904. 8°.
Viola J. — Zwei Fälle von multipler Sklerose. Kiel, 1903. 8°.
Voigt W. — Exstirpation eines Blasensarkoms unter Resektion der Symphyse. Kiel, 1904. 8°.
Völkel F. — Coecalhernie mit Darmperforation durch einen Dorn. Plön, 1904. 8°.
Wahn M. — Ueber das Auftreten von Psychosen nach Influenza. Kiel, 1903. 8°.
Wegener P. — Fünf Fälle von Ulcus ventriculi perforatum. Kiel, 1904. 8°.
Weissenborn E. — Radikaloperation der Retentio testis. Kiel, 1903. 8°.
Werner O. — Ueber Katarakt in Verbindung mit Sklerodermie. Kiel, 1904. 8°.
Wisser K. — Ueber den angeblichen chemischen Transpirationsschutz der Pflanzen. Kiel, 1904. 8°.
Witte O. — Ueber extragenitale Primäraffekte. Berlin, 1903. 8°.
Wolf K. — Ueber den Ursprung der Elektrisierung beim Sprudeln der Luft durch Flüssigkeiten. Kiel, 1903. 8°.

VI. — WÜRZBURG.

Auld S. J. M. — Zur Kenntnis der organischen Mercuri-Verbindungen. Würzburg, 1904. 8°.
Blackler M. B. — Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Oxyketonen und Oxyazokörpern. Würzburg, 1905. 8°.
Friederich A. — Beiträge zur Anatomie der Silikatflechten. Stuttgart, 1904. 8°.
Friederich G. — Elektrolytische Reduktion von Carbonsäuren und Carbonsäureestern. Würzburg, 1905. 8°.
Giloy F. — Beiträge zur Kenntnis intramolekularer Umlagerungen. Bonn, 1904. 8°.
Heimbucher C. — I. Ueber einige physicochemische Konstanten von Merkuro- und Merkurisalzen.
II. Ueber die Reduktion des Strychnins mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Würzburg, 1904. 8°.
Kanngiesser F. — Ueber Alter und Dickenwachstum von Würzburger Wellenkalkpflanzen. Würzburg, 1905. 8°.
Nietzold W. — Die Ueberlieferung der Diadochengeschichte bis zur Schlacht von Ipsos. Dresden, 1905. 8°.
Rausch v. Traubenberg H. F. — Ueber den Halleffekt des Wismuts bei hohen Temperaturen. Würzburg, 1905. 8°.
Runge O. — Ueber den Einfluss der Stellung von Methyl- und Nitrogruppen zum Methankohlenstoff auf den Farbcharakter der Triphenylmethan-farbstoffe. Würzburg, 1904. 8°.

Schmitt R. — Ueber einige Phenanthrenderivate. — Ueber des Caroten. Würzburg, 1904. 8°.

Schneller M. — Zur Bestimmung der Milchsäure im Weine. Würzburg, 1905. 8°.

Stahlecker E. — Untersuchungen über Thallusbildung und Thallusbau in ihren Beziehungen zum Substrat bei siliciseden Krustenflechten. Stuttgart, 1905. 8°.

Stoll O. — Beiträge zur morphologischen und biologischen Charakteristik von *Penicillium*-arten. Würzburg, 1905. 8°.

Thoma H. — Ein Beitrag zur Frage der Bestandteile des Kino. Würzburg, 1905. 8°.

Wertheimer M. — Experimentelle Untersuchungen zur Tatbestandsdiagnostik. Leipzig, 1905. 8°.

Zarnik B. — Ueber die Geschlechtsorgane von *Amphioxus*. Jena, 1904. 8°.

V. C.

